

**DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG
VON
ORGANOAMMONIUMHEXAJODATOPLUMBAT(IV)-
HYDRATEN**

**$(R_1(R_2)NH_2)_m[Pb(JO_3)_6] \cdot n H_2O$
UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Schulz-Reinke
aus Pirmasens

1983

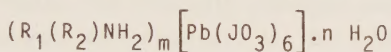




Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546623_0022

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG
VON
ORGANOAMMONIUMHEXAJODATOPLUMBAT(IV)-HYDRATEN



UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Schulz-Reinke
aus Pirmasens

1983

1. Gutachter: Professor Dr. R. Frydrych

2. Gutachter: Professor Dr. J. Fuchs

Tag der Promotion: 11.4.1983

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Frydrych angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Frydrych danke ich herzlich für die Stellung des Themas, die jederzeit großzügig gewährte Unterstützung und die vielen Diskussionen und Anregungen, die den Rahmen dieser Arbeit wesentlich mitbeeinflußten.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin, insbesondere Herrn E. Herrmann, Frau H. Hoffmann, Frau U. Kamprath, Frau U. Maier, Frau C. Pflugmacher, Frau H. Romanat, Frau L. Vehse und Frau I. Werner, die bei den röntgenografischen, thermogravimetrischen und schwingungsspektroskopischen Messungen und Elementaranalysen stets große Hilfsbereitschaft bewiesen.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Präparativer Teil	2
2.1. Allgemeines	2
2.2. Ausgangssubstanzen (Amine, Ammoniumverbindungen) / Übersicht	12
2.3. Darstellung von Organoammoniumhexajodatoplumbaten(IV)	16
2.3.1. Monoammoniumverbindungen	16
2.3.1.1. Verbindungen des Typs $(R-NH_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O$ $\{R: CH_3, CH_3CH_2, CH_3CH_2CH_2, (CH_3)_3C\}$	16
2.3.1.1.1. Methylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-dihydrat	16
2.3.1.1.2. Ethylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-tetrahydrat, n-Propylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-pentahydrat	18
2.3.1.1.3. tert.-Butylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-pentahydrat	19
2.3.1.2. Verbindungen des Typs $(R=NH_2)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O$ $\{R: HC(=NH_2), (C=NH_2)_2, H_2NCONH=C(=NH_2)\}$	20
2.3.1.2.1. Formamidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat, Guanidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat, Guanyliumharnstoffhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat	20
2.3.2. Diammoniumverbindungen	22
2.3.2.1. Verbindungen des Typs $(R-NH_2-(CH_2)_a-NH_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O$ $\{R: H, CH_3. a: 2,3,4,7,8\}$	22
2.3.2.1.1. Ethylendiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat	22
2.3.2.1.2. N-Methylethylendiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat, N-Methylethylendiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat	24
2.3.2.1.3. 1.3-Diammoniumpropanhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat, 1.3-Diammoniumpropanhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat	25
2.3.2.1.4. 1.4-Diammoniumbutanhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat, 1.4-Diammoniumbutanhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat	32
2.3.2.1.5. 1.7-Diammoniumheptanhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat, 1.8-Diammoniumoctanhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat	34
2.3.2.2. Verbindungstyp $(H_2N-(CH_2)_a-NH_2CH_2CH_2)[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O$ $\{a: 2\}$	35
2.3.2.2.1. Piperaziniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat	35
2.3.2.3. Verbindungstyp $(R-HN=C(=NH_2)NHC(=NH_2)_2)[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O$ $\{R: H\}$	36

	Seite
2.3.2.3.1. Biguanidiumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat	36
2.3.3. Tri- und Tetraammoniumverbindungen	37
2.3.3.1. Verbindungen des Typs	37
$\begin{array}{l} \text{(H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_a-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_b-\text{NH}_3) (\text{NO}_3)_c \\ [\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad \{a: 2-3. b: 0-1. c: 1-2\} \end{array}$	
2.3.3.1.1. Diethylentriammoniumnitrat hexajodatoplumbat(IV)-monohydrat, N-(3-Ammoniumpropyl)-ethylendiammoniumnitrat hexajodato- plumbat(IV)-monohydrat, Triethyltetrammoniumdinitrat hexajodatoplumbat(IV)- monohydrat	37
2.4. Darstellung verwandter Einlagerungsmischsalze	39
2.4.1. Verbindungen des Typs $(\text{R}=\text{NH}_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{HJO}_3$ $\{R: \text{HC}(\equiv\text{NH}_2), \text{H}_3\text{CC}(\equiv\text{NH}_2), \text{C}(\equiv\text{NH}_2)_2. x = 1,62 \text{ und } 1,73\}$	39
2.4.2. Verbindungstyp $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{HJO}_3$ $\{x = 1,72\}$	42
2.5. Darstellung von Jodatablei(IV)-chelaten	43
2.5.1. Tetrajodato-2.2'-dipyridylblei(IV), Tetrajodato-1.10-phenanthrolinblei(IV)-monohydrat	43
2.6. Versuche zur Darstellung weiterer Ammoniumhexajodato- plumbate(IV)	46
2.6.1. Versuche mit acyclischen Monoaminen und Monoammonium- hydroxiden	46
2.6.2. Versuche mit acyclischen Hydroxymonoaminen	47
2.6.3. Versuche mit acyclischen Diaminen	47
2.6.4. Versuche mit acyclischen Tri-, Tetra- und Pentaaminen	49
2.6.5. Versuche mit Phenylguanidinen	49
2.6.6. Versuche mit carbocyclischen Mono- und Diaminen	49
2.6.7. Versuche mit heteroaromatischen Mono- und Diaminen	50
2.6.8. Versuche mit heteroalicyclischen Mono-, Di- und Triaminen	51
2.7. Versuche zur Darstellung ausgewählter Ammonium- hexajodatostannate(IV) und -titanate(IV)	51
3. Thermoanalyse	52
3.1. Abbau des Ethylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-tetrahydrats	53
3.2. Abbau des n-Propylammoniumhexajodatoplumbat(IV)- pentahyrats	53
3.3. Abbau des tert.-Butylammoniumhexajodatoplumbat(IV)- pentahyrats	55

	<u>Seite</u>
3.4. Abbau des 1.7-Diammoniumheptanhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrats	56
3.5. Abbau des 1.8-Diammoniumoctanhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrats	57
3.6. Abbau des Formamidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrats	58
3.7. Abbau des Guanidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrats	59
3.8. Abbau des Guanyliumharnstoffhexajodatoplumbat(IV)-trihydrats	59
3.9. Abbau weiterer Ammoniumhexajodatoplumbat(IV)-hydrate und verwandter Verbindungen	60
4. Isomorphiebeziehungen in Verfolgung röntgenografischer Untersuchungen	64
4.1. Ammoniumhexajodatoplumbate(IV)	64
4.2. Einlagerungsmischsalze	73
4.3. Jodatblei(IV)-chelate	75
5. Schwingungsspektren	76
5.1. Beschreibung der IR- und RAMAN-Banden	76
5.2. Diskussion der Banden	85
6. Eigenschaften der Verbindungen	88
7. Diskussion der Ergebnisse	89
8. Zusammenfassung	98
9. Analytische Hinweise	101
9.1. Gemeinsame Bestimmung von Blei(IV) und Jodat	101
9.2. Jodatbestimmung	102
9.3. Bleibestimmung	102
9.4. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung	103
9.5. Stickstoffbestimmung	103
9.6. Sauerstoffbestimmung	104
9.7. Bestimmung des Wassergehalts	105
10. Anhang	106
10.1. Bestimmung der Wirkvolumina von Aminen und Ammoniumionen	106
10.2. Tabellen	108
11. Literaturverzeichnis	121

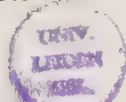
1. Einleitung und Problemstellung

Jodsäure bildet mit einer Anzahl vierwertiger Übergangs- sowie Hauptgruppenmetalle mit d^{10} -Konfiguration definierte Koordinationsverbindungen, die Hexajodatometallate(IV). Über die Darstellung von Hexajodatomanganaten(IV) wurde erstmalig von A. BERG (1899) (1) berichtet. Veröffentlichungen anderer Arbeitsgruppen über Hexajodatostannate(IV) (2), Hexajodatotitanate(IV) (3), Hexajodatoplumbate(IV) (4) und Hexajodatozirkonate(IV) (5,6) folgten später. R. FRYDRYCH gelang die Darstellung und Klassifizierung weiterer Hexajodatometallate(IV), die der Zusammensetzung $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{IV}}(\text{JO}_3)_6]$ bzw. $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Me}^{\text{IV}}(\text{JO}_3)_6]$ entsprechen (7,8).

Die Hexajodatoplumbate(IV) (mit $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, NH}_4, \text{Rb, Cs, Ag}$ und $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Mg, Zn, Cu, Ni}$, (4,7,8,9)) bilden zur Zeit die einzige bekannte Gruppe unter den Hexajodatometallaten(IV), deren Salze u.a. auch als Hydrate kristallisieren. Die Baugruppen dieser Verbindungen sind polymer miteinander verknüpft, - die Verknüpfung ist von partiell kovalenter Natur und beruht auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (10). Die Hexajodatoplumbate(IV) zählen somit zur Klasse der Koordinationspolymeren. Hiermit im Einklang steht die extreme Unlöslichkeit der Substanzen in unterschiedlichen Solventien, sowie ihr reaktionsträges Verhalten in nichtwässrigen Medien. Durch Basen, oft auch schon durch Wasser, werden sie jedoch unter Bildung von $\text{PbO}_2\text{-aq}$ hydrolytisch zersetzt. Durch Zugabe von Essigsäure kann die Hydrolyse vollständig unterdrückt werden.

Während die wasserfreien Verbindungen im monoklinen System kristallisieren, weisen die Hydrate trikline Ordnung auf. In beiden Fällen bedingt ein Anstieg der Kationenradien eine Zunahme der Elementarzellabmessungen. Die Gitteraufweitung erreicht bislang ihr Maximum mit dem Einbau des Cs-Ions, dessen Hydratwasserfreies Salz mit der K-, Rb- und NH_4 -Verbindung isomorph ist.

In dem zur Darstellung der Hexajodatoplumbate(IV) geeigneten Reaktionssystem ist die Konzentration freier Pb(IV)-Ionen weitgehend, jedoch nicht vollständig zurückgedrängt. Hexajodatoplumbate(IV) können nur dann entstehen, wenn Pb(IV)-Ionen und Kationen nicht in Redoxreaktion treten.



Über das Verhalten von substituierten Ammoniumionen in Pb(IV)-/Jodat-systemen ist bislang nichts bekannt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung und Untersuchung von Organoammoniumhexajodatoplumbaten(IV). Orientierende Vorversuche bestätigten die Bereitschaft ausgewählter Ammoniumionen ¹⁾, als Kationen in das komplexe $[Pb(JO_3)_6]^{2n-}$ -Gitter einzutreten. Geklärt werden sollte, welche Ammoniumionen aufgrund ihrer sterischen und chemischen Konstitution hierzu befähigt sind, bzw. welche Substituenten die Einlagerung in das Gitter verhindern oder die Redoxstabilität des Pb(IV) im betrachteten Reaktionssystem kritisch erniedrigen. Mit ausgewählten Aminen, die reaktive Molekülgruppen besitzen (z.B. C=C, C≡C, C-OH, $\begin{smallmatrix} C \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \end{smallmatrix}$, C₆H₅-NH, usw.), wurden Kontrollversuche zur Darstellung von Ammoniumhexajodatotitanaten(IV) und -stannaten(IV) durchgeführt. Des weiteren sollte beantwortet werden, ob sich lediglich geringvolumige Ammoniumionen oder auch solche mit höherer Raumbanspruchung unter möglicher Gitteraufweitung oder Änderung des Kristallsystems in das Gitter einfügen. Bestehende Isomorphiebeziehungen, zumindest aber kristallstrukturelle Analogien zwischen den Ammoniumsalzen und den Me(I,II)-hexajodatoplumbaten(IV) sollten röntgenografisch nachweisbar sein. Von Interesse ist die Frage nach Unterschieden im Löslichkeitsverhalten der Ammoniumverbindungen gegenüber den bereits bekannten Hexajodatoplumbaten(IV). Die den organischen Kationen beigeordneten lipophilen Gruppen sprechen für veränderte Löslichkeit. Durch den Einsatz mehrwertiger Amine sollten, abweichend vom Untersuchungsziel, auch Chelatbildungen nicht auszuschließen sein.

2. Präparativer Teil

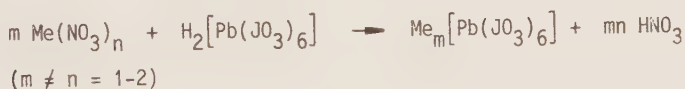
2.1. Allgemeines

Bei der von P.R. RAY und H. SAHA (4) 1934 veröffentlichten und von R. FRYDRYCH (7,8) zum Teil neu erarbeiteten Methode zur Darstellung von Hexajodatoplumbaten(IV) wird von in Eisessig gelöstem Blei(IV)-acetat ausgegangen, das mit wäßriger Jodsäurelösung nach der formalen Beziehung



¹⁾ Im Folgenden wird der Begriff "Ammoniumionen" synonym für protonierte Amine verwendet

zur Hexajodatablei(IV)-säure reagiert. Es entsteht eine gelbliche, opaleszierende Lösung, aus der sich das Hexahydrat der Hexajodatablei(IV)-säure, $H_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$, nach 5-6 Tagen kristallin abscheidet. Wird der Säurelösung konz. Salpetersäure zugesetzt, bildet sich spontan ein röntgenamorpher, voluminöser Niederschlag, der binnen 12 Stunden zum Hexahydrat rekristallisiert. Die drei in ihrer Reaktivität abgestuften Formen der Säure (gelöst, amorph, kristallin) stellen die eigentlichen Ausgangsprodukte aller Hexajodatoplumbate(IV) dar. $Me(I,II)$ -hexajodatoplumbate(IV) lassen sich aus frisch bereiteter Säurelösung unter Zusatz der entsprechenden Nitrate nach der formalen Beziehung



erhalten. Die aus der Reaktionslösung augenblicklich ausfallenden, amorphen Hexajodatoplumbate(IV) rekristallisieren je nach Kation innerhalb von Minuten, z.B. $(NH_4)_2[Pb(JO_3)_6]$, oder auch erst nach Monaten, z.B. $Pb[Pb(JO_3)_6]$.

Im Prinzip sind Organoammoniumhexajodatoplumbate(IV) unter analogen Versuchsbedingungen darstellbar, wobei die Amine in Essigsäure gelöst und somit als Ammoniumacetate eingesetzt werden. Während sich die Darstellung kristalliner Hexajodatoplumbate(IV) mit anorganischen Kationen jedoch meist problemlos gestaltet, ist die Kristallisation von Ammoniumhexajodatoplumbaten(IV) häufig gehindert, was wegen der zum Teil beträchtlichen räumlichen Ausdehnung der organischen Kationen und der damit verbundenen Beweglichkeitsbehinderung der Partikel in Lösung verständlich erscheint. Die erhöhte Reaktivität bestimmter Molekülgruppen ist mitverantwortlich für Redoxreaktionen unter Zerstörung des komplexen Anions. Durch eine Erniedrigung des pH-Wertes der Reaktionslösung verschieben sich die vorliegenden Protolysegleichgewichte. Sie beeinflussen den Kristallisationsablauf ebenfalls. Bestimmte Nichtelektrolytzusätze steuern die Salzbildung spezifisch. Die Ammoniumsalze zeigen eine weitaus größere Temperatursensibilität als die Verbindungen mit anorganischen Kationen. Einige Substanzen kristallisieren verunreinigungsfrei nur in sehr schmalen Temperaturbereichen. Eine geringfügige Überschreitung der optimalen Reaktions-temperatur führt oft zur Bildung von Salzgemischen oder zu Substanzzer-setzungen. Weiterhin von Bedeutung ist die Häufigkeit mechanischer Durch-mischung der amorphen Primärniederschläge. Sie entscheidet über Verzögerung

oder Beschleunigung des Kristallwachstums.

Wesentlich für den Kristallisationsverlauf sind folgende Parameter:

- a. Reaktivität der Hexajodatoblei(IV)-säure,
- b. Konzentration der Hexajodatoblei(IV)-säure,
- c. Konzentration der Ammoniumionen,
- d. Konzentration der Essigsäure,
- e. Fremdelektrolytzusatz,
- f. Nichtelektrolytzusatz,
- g. Durchmischungshäufigkeit des amorphen Niederschlages,
- h. Reaktionstemperatur,
- i. Reinheit der verwendeten Reagenzien.

a. Reaktivität der Hexajodatoblei(IV)-säure:

Aufgrund der Teilchenbeweglichkeit besitzt die Lösung der Hexajodatoblei(IV)-säure den höchsten Energieinhalt. Die Partikel der beiden kondensierten Säureformen sind auf festen Plätzen fixiert und müssen sich, um mit den organischen Kationen reagieren zu können, aus dem ferngeordneten Gitter- bzw. dem nahgeordneten Strukturverband ablösen. Die gegen die Gitterkräfte zu leistende Arbeit wird von der Solvatationsenergie bis zum Sättigungsgleichgewicht aufgebracht. Geschwindigkeitsbestimmend für die Gleichgewichtseinstellung ist die Solvation. Da sich bei kompakten Phasen mit zunehmender Teilchengröße das Verhältnis Oberfläche zu Volumen und somit auch die spezifische Oberflächenenergie unter gleichzeitiger Abnahme der Solvatationsgeschwindigkeit ändert, ist das chemische Potential und damit die Reaktivität der kristallinen Hexajodatoblei(IV)-säure kleiner als die der amorphen, hochdispersen Säureform. In ihrer Reaktivität nimmt die amorphe Säure eine Mittelstellung zwischen den beiden anderen Säureformen ein.

Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit des amorphen Ammoniumhexajodato-plumbat(IV)-primärniederschlags werden wesentlich von der Säureaktivität beeinflusst und bestimmen die Korngröße des Endprodukts, die im Hinblick auf die allein mögliche mechanische Abtrennung der Produkte größte Beachtung verdient. Ansätze, die von Hexajodatoblei(IV)-säurelösung

ausgingen, kristallisierten im allgemeinen rascher. Die hier erhaltenen Produkte waren seltener durch in wechselnden Mengen entstehende Redoxanteile wie $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ verunreinigt. Bei Einsatz amorph gefällter, nitratfrei gewaschener Hexajodatoblei(IV)-säure bildeten sich in der Mehrzahl gröbere Kristallisate, die jedoch meist mit kristallinen Redoxprodukten gleicher Korngröße durchsetzt waren und die Abtrennung wesentlich erschwerten. Wurde als Ausgangsstoff Hexajodatoblei(IV)-säurehexahydrat gewählt, verzögerte sich die Salzabscheidung oder unterblieb vollständig. In wenigen Fällen gelang die Isolierung von Kristallindividuen beträchtlicher Größe.

b. Konzentration der Hexajodatoblei(IV)-säure:

Befriedigende Versuchsergebnisse wurden bei $c(\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ erzielt. Die Konzentrationserniedrigung auf $c = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ verlangsamte das Kristallwachstum (geringere Lösungsübersättigung). Von einigen Verbindungen konnten auf diese Weise gut ausgebildete Kristallindividuen erhalten werden. Bei sehr geringen Hexajodatoblei(IV)-säurekonzentrationen ($c < 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$) wird das Löslichkeitsprodukt der zu bildenden Ammoniumsalze unterschritten: Eine Ausfällung unterbleibt. Hohe Konzentrationen ($c > 9 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$) führen mehrheitlich rasch zur Zersetzung des Reaktionsgemisches.

c. Konzentration der Ammoniumionen:

Nach Maßgabe theoretisch zu erwartender Verbindungen wie Ammonium-Oxoniumsalze, Neutralsalze und Chelate wurde die Ammoniumionenkonzentration als ganzzahliges Vielfaches der $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ -Konzentration variiert. Mit Ausnahmen zeigte sich, daß allein durch Erhöhung des Ammoniumanteils in der Mutterlauge bestimmte Verbindungstypen nicht darstellbar sind. Die Überschreitung der Ammoniumkonzentration um das Doppelte des theoretischen Wertes hemmte die Kristallisation unwesentlich. Bei noch höheren Konzentrationen waren verstärkt Reduktionserscheinungen zu beobachten. Wird der für Neutralsalze errechnete Wert unterschritten, verbleiben die Proben auch nach Wochen ausnahmslos in amorphem Zustand. Die Kristallisation von Einlagerungsmischsalzen des Formamidins und Guanidins (vgl. Kap. 2.4.1.) wird durch Erhöhung der Ammoniumkonzentration stark beeinflusst.

d. Konzentration der Essigsäure:

Die Variation der Essigsäurekonzentration wirkt sich auf Reduktions-, Hydrolyse- und Kristallisationsgeschwindigkeit aus. Essigsäureanteile von ca. 30 Volumenprozent ($c_{\text{HAC}} \sim 5 \text{ Mol/l}$) verkürzen neben zunehmend fortschreitender Hydrolyse die Kristallisationszeiten erheblich. Höhere Acetatkonzentrationen als ca. 9 Mol/l ($> 55 \text{ Volumenprozent}$) verzögern die Salzabscheidung. Hier werden nach längeren Standzeiten verstärkt Redoxprodukte gebildet. Weitgehend auszuschalten sind Reduktions- und Hydrolyseerscheinungen unter ansonsten optimierten Reaktionsbedingungen zwischen 35-45 Volumenprozent ($c_{\text{HAC}} = 5,8-7,5 \text{ Mol/l}$).

e. Fremdelektrolytzusatz:

Die allein mögliche mechanische Abtrennung der Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) setzt Mindestkorngrößen der Kristallisate voraus. Die Morphologie eines kristallinen Bodenkörpers steht in ursächlichem Zusammenhang mit Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit. Beide sind proportional der Lösungsübersättigung (M. VOLMER, 1926 (11)). Grobkörnige Produkte entstehen, wenn die Übersättigung nur wenig größer ist als die Niederschlagslöslichkeit, und diese wiederum möglichst groß ist. Außerdem sollte die Keimbildungs- gegenüber der Keimwachstumsgeschwindigkeit klein sein (F. HABER, 1922 (12)). Geringe Anfangsübersättigungen werden erreicht durch langsames Eintragen der Fällungsreagenzien sowie durch Fällung bei höheren Temperaturen. Aufgrund verstärkter interionischer Wechselwirkung wird die Löslichkeit u.a. erhöht durch den Zusatz eines mit dem Bodenkörper nicht reagierenden Fremdelektrolyten. Protolysegleichgewichte beeinflussen ebenfalls die Löslichkeit.

Für die Darstellung der Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) kommen als löslichkeitssteigernde Fremdelektrolytzusätze lediglich Säuren in Betracht. Die Gegenwart systemfremder Kationen würde zu Salzgemischen führen. Untersucht wurde die Einflußnahme folgender Säurelösungen auf die Kristallisation: HNO_3 ($c = 10 \text{ Mol/l}$), H_2SO_4 ($c = 5 \text{ Mol/l}$), HJO_3 ¹⁾ ($c = 10 \text{ Mol/l}$),

1) Bei steigendem Zusatz eines gleichionigen, mit dem Niederschlag nicht reagierenden Elektrolyten durchläuft die Löslichkeit der kompakten Phase

HClO_4 ($c = 10 \text{ Mol/l}$), H_3PO_4 ($c = 5 \text{ Mol/l}$). Die Säurekonzentration im Reaktionsgemisch variierte zwischen $c = 0,1-1,8 \text{ Mol/l}$. Der Säurezusatz erfolgte jeweils nach dem Eintragen der Ammoniumacetatlösungen. Er verzögerte den Kristallisationsablauf erwartungsgemäß (Ausnahme: HJO_3). Die mehrzahlig entstehenden grobkristallinen Endprodukte ließen sich hinreichend von amorphen Beimengungen der Mutterlauge trennen. Ligandenaustauschreaktionen konnten nicht festgestellt werden. In Abhängigkeit von der Säurekonzentration machten sich jedoch zunehmend Redoxerscheinungen bemerkbar. Sie führten oft zu geringeren Ausbeuten und verunreinigten Produkten. Entsprechend der Säurestärke wiesen die unter H_3PO_4 -Zusatz erhaltenen Kristallisate unbeutendere Redoxbeimengungen auf. Zusatz von Jodsäure beschleunigte die Kristallisation merklich. Die hier erhaltenen mikrokristallinen Produkte waren jedoch agglomeriert und stark mit Verunreinigungen durchsetzt. Sie entzogen sich somit einer genauen Gehaltsbestimmung. Die in diesem Zusammenhang aufzuwerfende Frage, ob allein durch äquimolaren Jodsäurezusatz definierte Additionsverbindungen der Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) im Sinne saurer Salze der Zusammensetzung $(\text{R-NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot n\text{HJO}_3$ ähnlich den noch zu beschreibenden Einlagerungsmischsalzen (vgl. Kap. 2.4.) darstellbar sind, läßt sich vorerst nicht beantworten.

Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) der Tri- und Tetraamine sind nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mineralsäuren darstellbar (vgl. Kap. 2.3.3.). Als günstig erwies sich Salpetersäure, deren Konzentration in der Mutterlauge zwischen $c = 0,3$ und $0,5 \text{ Mol/l}$ betrug. Monoammoniumsalze stöchiometrischer Zusammensetzung lassen sich auf diesem Wege nicht darstellen.

f. Nichtelektrolytzusatz:

Die Kristallisation der Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) wird durch Zusatz eines Nichtelektrolyten (NE) (= organisches Lösemittel) zum Reaktionsgemisch ebenfalls beeinflusst (Änderung der Dielektrizitätskonstanten DK). Je nach Natur des NE lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

- 1) NE und Reaktionslösung sind beliebig ineinander mischbar,

unter Beschleunigung von Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit ein Minimum.

2) die gegenseitige Mischbarkeit ist sehr klein.

Werden chemische Reaktionen zwischen NE und Reaktionsgemisch ausgeschlossen, ist bei Mischungen nach 1) mit $DK(NE) < DK(H_2O/HAc)$ eine Löslichkeitserniedrigung der festen Phase, somit zunehmende Lösungsübersättigung zu erwarten. Solvationseffekte bewirken zusätzliche, gleichsinne Einflüsse: Konkurrenz zwischen Ion und NE-Molekel um die zur Auflösung bzw. zum Aufbau der Hydrathülle benötigten Wassermoleküle. So beschleunigte z.B. der Zusatz von Dioxan ¹⁾ die Kristallisation und führte zu mangelhaft ausgebildeten Mikrokristalliten. Wird die Mischbarkeit durch NE-Zusatz nach 2) überschritten, bilden sich zwei gegenseitig abgesättigte, flüssige Phasen. Die hier vorliegenden kleinen Sättigungskonzentrationen lassen lediglich geringe Auswirkungen auf den Kristallisationsverlauf erwarten. Bei geeigneter Wahl des NE sollte jedoch zumindest ein Teil der ionischen Reaktanden in Form von Ionenpaaren in die organische Phase überführbar sein ("Ionenpaarextraktion" vgl. (14,15,16)). Über die Möglichkeit, Salze von Aminen in praktisch quantitativer Ausbeute zu extrahieren, berichten A. BRÄNDSTRÖM und K. GUSTAVII (17,18). Danach begünstigen hohe Molmasse, Abwesenheit hydrophiler Gruppen, hohe Konzentration und ein Anionüberschuß die Extrahierbarkeit. Als NE bewährten sich Chloroform und Methylenchlorid.

Die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Darstellung von Ammoniumhexajodatoplumbaten(IV) wurde überprüft. Als NE wurde Methylenchlorid ²⁾ gewählt, das sich den Reaktionsgemischen unterschichtete. Das Volumenverhältnis von Elektrolytlösung zu NE betrug 1:1. Wider Erwarten konnten auch nach mehrmaligem Ausschütteln Ammoniumsalze in der organischen Phase nicht nachgewiesen werden. Stattdessen ließ sich Blei(IV)-acetat bis zu einem Fünftel der ursprünglich eingesetzten Menge überführen. Fremdelektrolytzusatz (HNO_3) minderte den Anteil auf ca. ein Siebentel. Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) bildeten sich in gewohnter Weise lediglich in der wäßrigen Schicht. Im Gegensatz zu den übrigen Salzen ist das tert.-Butylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-pentahydrat ausschließlich nach diesem Verfahren darstellbar

1) $DK(Dioxan) = 2,2$ (25 °C), $DK(H_2O) = 80,4$ (20 °C),
 $DK(HAc) = 6,15$ (20°C), (13)

2) Löslichkeit in Wasser bei 25 °C: 1,32 Massen-%, Wasseraufnahme
bei 25 °C: 0,20 Massen-%, (13)

(vgl. Kap. 2.3.1.1.3.). Allgemein von Vorteil ist, daß gleiche Salze unterschiedlichen Kristallwassergehalts anfangs deutlich bevorzugt nur in einer ihrer Hydratstrukturen (meist der wasserreicheren) kristallisieren. Salzgemische treten hier erst nach längeren Standzeiten auf. Die hohe Dichte des Methylenchlorids ist für die Präparation von Nutzen: Nach dem Erreichen kritischer Korngrößen sinken die Kristallisationsprodukte in die organische Phase ab und bleiben somit bis zur Aufarbeitung vor Redoxreaktionen geschützt.

Die Methode gestattet ferner Aussagen über die Rekristallisationsneigung von Ammoniumhexajodatoplumbat(IV)-niederschlägen: Durch Probenentnahme an der Grenzschicht beider flüssiger Phasen ließ sich unter dem Mikroskop öfter minimales, jedoch typisches Kristallwachstum auch in jenen Fällen verfolgen, bei denen andere Darstellungsvariationen versagten.

Nichtelektrolyte der Fallgruppe 2) mit geringeren Dichten als die der Reaktionslösung, wirkten sich mitunter günstig auf die Zerstörung kristallisationshemmender, thixotroper Gele aus, die sich mehrfach bildeten (vgl. 2.1.g. und Kap. 2.5.).

g. Durchmischungshäufigkeit des amorphen Niederschlages:

Wird Hexajodatoblei(IV)-säurelösung mit äquimolaren Mengen Ammoniumacetatlösungen versetzt, nimmt die Viskosität des Reaktionsgemisches unter starker Eintrübung und Farbvertiefung bis auf wenige Ausnahmen sprunghaft zu. Es entsteht eine breiartige Flüssigkeit, aus der sich infolge Sedimentation nach Stunden ein mikroskopisch-amorpher, äußerst voluminöser Niederschlag abzusetzen beginnt. Unter Ausschluß von Erschütterungen und Wärmezuführung scheiden sich innerhalb von Wochen (in einigen Fällen nach wenigen Tagen) vereinzelt Kristallnester ab, die durch weite Bereiche amorphen Materials voneinander getrennt sind. Weiteres Kristallwachstum verzögert sich oder unterbleibt vollständig, wobei gleichzeitig zunehmend Redoxprodukte gebildet werden. Aufwirbeln des Bodenkörpers bewirkt eine Änderung des Kristallisationsverlaufs. Zu unterscheiden ist zwischen permanentem (A) und periodischem Aufwirbeln (B) ab Fällungsbeginn sowie intervallartiger Durchmischung ab Beginn sichtbarer Kristallabscheidung (C). Stetiges Schütteln führt zu kryptokristallinen, an den Wandflächen des Reaktionsgefäßes fest-

haftenden Ablagerungen und begünstigt den reduktiven Zerfall. Bei einer Durchmischung nach (B) verharren die Proben bis auf wenige Ausnahmen wochenlang im Ausgangszustand. Gelegentliches, bei makroskopischer Kristallabscheidung einsetzendes Aufwirbeln (C) bewirkt eine vollständige Rekristallisation der Niederschläge innerhalb kürzester Zeit.

Die Vorgänge lassen folgende Deutungen zu: Kristallisationshemmungen treten allgemein bei Keimbildung und/oder Keimwachstum auf. Hemmungen der Keimbildung setzen im Bereich höhermolekularer Subkeime ein und sind vermutlich dadurch bedingt, daß sich die Partikel zu Vorstufen von Kristallen ordnen müssen (19). Wachstumsbehinderungen ergeben sich, wenn nur wenige Stellen an der Oberfläche eines Flächenkeims für die Abscheidung eines Ions oder Moleküls geeignet sind. Für die Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) ist anzunehmen, daß die räumliche Struktur der Ammoniumionen den Übertritt auf die Keimoberfläche bzw. den Transport auf der Oberfläche zu einem geeigneten Gitterplatz (VOLMER-Diffusion) erschwert. Diffusionshemmungen zwischen Lösung und Aggregatoberfläche werden durch ständige oder periodische Durchmischung vom Zeitpunkt der Niederschlagsbildung an umgangen. Hierdurch verursachte Störungen einer lockeren Vororientierung ¹⁾ der an der Keimoberfläche adsorbierten Teilchen, die dem Übertritt vorausgeht, sind nicht auszuschließen. Durch fortdauernd erzwungene Turbulenz innerhalb des Reaktionsgemisches können Abscherungen der wachsenden Kristallite auftreten. Bei Nichtdurchmischung des Bodenkörpers nehmen die zum Wachstum befähigten Keime solange an Größe zu, bis Diffusionshemmungen infolge dichter Packung des teilweise desolvatisierten amorphen Phasenanteils eintreten und einen Wachstumsstillstand durch lokales Verarmen der Lösung im Umkreis der Kristallisationszentren bewirken. Eine bei sichtbarer Kristallabscheidung beginnende periodische Durchmischung schließt Hemmungen dieser Art weitgehend aus.

Die Reaktion einiger, in Essigsäure gelöster Amine mit Hexajodato-blei(IV)-säurelösung führt mitunter zu gelartigen Niederschlägen, die bis zum Einsetzen der Synäresis ausnahmslos thixotrope Eigenschaften besitzen. Sie ähneln hierin bestimmten, thermodynamisch instabilen Eisenoxidhydratgelen

¹⁾ K. MEYER (20) spricht vom "Einschwingen der Bausteine in energetisch günstigste Positionen".

(21). Ihre Existenz verdanken sie u.a. der Langsamkeit der Vorgänge, die zu ihrer Zerstörung führen (Aggregation, Desolvatation). Die Ausbildung von Kristallisationszentren ist bei ihnen erst nach Alterung zu erwarten, die bei Raumtemperatur mitunter mehrere Wochen beansprucht. Die Alterungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Häufigkeit der durch Verwirbelung verursachten temporären Zerstörung des Gelzustandes. Sie wird vorwiegend bestimmt von der Löslichkeit der makroskopischen Phase (21), wobei eine niedrige Löslichkeit den Alterungsprozeß verzögert. Unter Verwendung löslichkeitssteigernder, den Aminen strukturell verwandter Nichtelektrolytzusätze gelang es mitunter, den Alterungsvorgang zu beschleunigen.

h. Reaktionstemperatur:

Der gesamte Stoffübergangswiderstand der zukünftigen Gitterbausteine setzt sich aus dem Diffusions- und Kristallgrenzflächenwiderstand zusammen. Er hängt von Temperatur und Lösungsübersättigung ab (22). Höhere Reaktionstemperaturen steigern die Diffusionsgeschwindigkeit und erleichtern den Abbau virtueller Kristallisationshemmungen (Überwindung von Potentialschwellen beim Übertritt der Teilchen in das Gitter sowie Lockerung der die Partikel umgebenden Solvathüllen (19)). Gleichzeitig erhöht sich die Sättigungskonzentration der Lösung (steigende Löslichkeit des Bodenkörpers), d.h., die absolute Lösungsübersättigung, die der Kristallwachstumsgeschwindigkeit proportional ist, nimmt ab. Der letztere Effekt sollte sich bei den Hexajodatoplumbaten(IV) aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nur gering auswirken, sodaß hier insgesamt durch Temperaturerhöhung eine Beschleunigung der Kristallisation zu erwarten ist.

Tatsächlich verkürzen Reaktionstemperaturen zwischen 35 und 55 °C bei nahezu allen Ansätzen die bis zur Kristallabscheidung benötigte Zeit gegenüber raumtemperierten Proben. Auch hier stagniert anschließend, wenngleich geringer, das Kristallwachstum bei unverwirbelten Reaktionsgemischen als Folge steigenden Sedimentationsdrucks (vgl. 2.1.g.). Bei Temperaturen über 55 °C wird die amorphe Phase unter Jodabscheidung zunehmend zerstört. Die Zersetzung beruht auf Redoxreaktion zwischen Essigsäure und Jodat gemäß der formalen Beziehung



Fällungen, die mit Monoammoniumacetatlösungen erhalten werden, zersetzen sich, mit Ausnahme des Methylammoniumprodukts, schon bei Temperaturen um 40 °C. Reaktionstemperaturen von unter 10 °C bewirken allgemein einen Kristallisationsstillstand.

Werden amorphe Primärniederschläge von Ammoniumhexajodatoplumbaten(IV), die in zwei kristallwasserhaltigen Modifikationen auftreten, sofort nach ihrer Entstehung konstant erhöhten Temperaturen ausgesetzt, scheiden sich nach wechselnden Verweilzeiten Gemische beider Hydrate ab. Die Einzelkomponenten sind kaum voneinander zu trennen. Temperatursteigerung nach einer mehrtägigen Reifezeit, in der die Proben unverwirbelt und raumtemperiert belassen werden, führt zu einer stark bevorzugten Bildung der wasserärmeren Salze. Wird hier auf Temperaturanhebung verzichtet, überschneiden sich Kristallisation und reduktiver Zerfall (Bildung von $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$).

i. Reinheit der verwendeten Reagenzien:

Ausgangsstoffe, die durch Oxidations- bzw. Hydrolyseprodukte verunreinigt sind, verhindern die Kristallisation und initiieren innerhalb kürzester Zeit Redoxreaktionen der amorphen Niederschläge. Hoher Reinheitsgrad der Reaktanden ist somit unerlässlich. Den Erfordernissen entsprechend, wurden die Amine gegebenenfalls rektifiziert, oder, wie u.a. auch Blei(IV)-acetat, umkristallisiert.

Die Ausgangsstoffe wurden von folgenden Firmen bezogen:
BASF, EGA-CHEMIE, FERRAK, FLUKA, MERCK, RIEDEL DE HAEN.

2.2. Ausgangssubstanzen (Amine, Ammoniumverbindungen) / Übersicht

I. Acyclische Amine und Ammoniumverbindungen

a. Monoamine und Monoammoniumverbindungen

Methylamin, CH_3NH_2

Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Tetramethylammoniumhydroxid, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$

Ethylamin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

Diethylamin, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$
 Triethylamin, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
 Tetraethylammoniumhydroxid, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NOH}$
 n-Propylamin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 Isopropylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$
 Dipropylamin, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$
 Diisopropylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}(\text{CH}_3)_2$
 Tripropylamin, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$
 Allylamin (3-Amino-1-propen), $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$
 Propargylamin (3-Amino-1-propin), $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_2$
 n-Butylamin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 sek.-Butylamin (2-Aminobutan), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$
 tert.-Butylamin (2-Amino-2-methylpropan), $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$
 Isobutylamin (1-Amino-2-methylpropan), $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$
 Dibutylamin, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$
 Di-sek.-butylamin, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{NH}$
 Diisobutylamin, $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_2\text{NH}$
 Tributylamin, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$
 Neopentylamin (1-Amino-2.2-dimethylpropan), $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{NH}_2$
 tert.-Amylamin (2-Amino-2-methylbutan), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$
 n-Hexylamin, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$

b. Hydroxymonoamine

α, α, α -Tris-(hydroxymethyl)-methylamin, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$
 β -Ethanolamin (1-Amino-2-hydroxyethan), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 Triethanolamin, $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

c. Diamine

N,N,N',N'-Tetramethyldiaminomethan (Bis-(dimethylamino)-methan),
 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 Ethylendiamin (1.2-Diaminoethan), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 N-Methylethylendiamin, $\text{H}_3\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 N,N-Dimethylethylendiamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 N,N'-Dimethylethylendiamin, $\text{H}_3\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$
 N,N,N'-Trimethylethylendiamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$

N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

1.2-Diaminopropan, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$

1.3-Diaminopropan, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

N,N-Dimethyl-1.3-diaminopropan, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

1.3-Diaminoneopentan (2.2-Dimethyl-1.3-diaminopropan), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

1.4-Diaminobutan, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$

1.5-Diaminopentan, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$

1.6-Diaminohexan, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$

1.7-Diaminoheptan, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2$

1.8-Diaminooctan, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$

1.9-Diaminononan, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_9-\text{NH}_2$

1.10-Diaminodecan, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2$

1.12-Diaminododecan, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}_2$

d. Triamine

Diethylenetriamin (Bis-(2-aminoethyl)-amin), $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$

N-(3-Aminopropyl)-ethylenediamin (3-(2-Aminoethylamino)-propylamin),

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Dipropylenetriamin (Bis-(3-aminopropyl)-amin), $(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3)_2\text{NH}$

e. Tetraamine

Triethylenetetramin (Bis-1.2-(2-aminoethylamino)-ethan),

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

β, β', β'' -Triaminotriethylamin (Tris-(2-aminoethyl)-amin), $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

f. Pentaamine

Tetraethylenpentamin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

g. Amidine und Guanidine

Formamidin (Aminoiminomethan), $\text{HC}(=\text{NH})\text{NH}_2$

Acetamidin (1-Amino-1-iminoethan), $\text{H}_3\text{CC}(=\text{NH})\text{NH}_2$

Guanidin, $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}_2$

Cyanguanidin, $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHCN}$

Biguanid, $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$

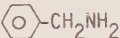
II. Carbocyclische Amine

a. Monoamine

Cyclopropylamin, 

Cyclohexylamin, 

Anilin, 

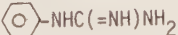
Benzylamin, 

b. Diamine

1.2-Diaminocyclohexan, 

o-Phenylendiamin, 

c. Guanidine

Phenylguanidin, 

1-Phenylbiguanid, 

III. Heterocyclische Amine

A. Aromaten

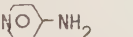
a. Monoamine

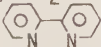
Pyridin, 

b. Diamine

2-Aminopyridin, 

3-Aminopyridin, 

4-Aminopyridin, 

2,2'-Dipyridyl, 

1,10-Phenanthrolin, 

Pyridazin (1.2-Diazin),



Pyrimidin (1.3-Diazin),



Pyrazin (1.4-Diazin),



B. Aliphaten

a. Monoamine

Piperidin (Hexahydropyridin),



b. Diamine

Piperazin (Hexahydro-1.4-diazin),



Homopiperazin (1.4-Diazacycloheptan),



Triethylendiamin (1.4-Diazabicyclo 2,2,2 octan),



c. Triamine

Hexahydro-sym. Triazin,



2.3. Darstellung von Organoammoniumhexajodatoplumbaten(IV)

2.3.1. Monoammoniumverbindungen

2.3.1.1. Verbindungen des Typs $(R-NH_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O$

{R: CH_3 , CH_3CH_2 , $CH_3CH_2CH_2$, $(CH_3)_3C$ }

2.3.1.1.1. Methylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-dihydrat

0,49 ml (0,005 Mol) 35%ige, wäßrige Methylaminlösung werden in 50 ml 60%iger Essigsäure gelöst und tropfenweise unter kräftigem Rühren in 50 ml einer frisch bereiteten, auf ca. 40 °C erwärmten Hexajodatoblei(IV)-säurelösung mit $c_{Pb(IV)} = 0,05 \text{ Mol/l}$ (s.u.) eingetragen, wobei sich spontan ein gelber, amorpher Niederschlag bildet. Die Probe wird verschlossen und bei sichtbarer Kristallabscheidung, die bei Raumtemperatur nach 2-3 Tagen ein-

setzt, wiederholt aufgewirbelt. Nach 7 Tagen wird das gelbliche Kristallisat von Resten amorphen Materials dekantierend getrennt, abgesaugt und schrittweise mit 50%iger Essigsäure, Methanol und Ether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 75 % d.Th.

Bereitung der Hexajodatablei(IV)-säurelösung:

1,1 g (0,0025 Mol) Blei(IV)-acetat (ca. 1,2 g des handelsüblichen, essigsäurefeuchten Produkts) werden in 20 ml (12,5 ml) Eisessig durch Erwärmen gelöst und unter starkem Rühren in eine Lösung von 2,64 g (0,015 Mol) Jodsäure in 30 ml (20 ml) Wasser eingetragen. Bei geeigneter Wahl der Zulaufgeschwindigkeit (7) entsteht die klare, gelbliche Lösung der Hexajodatablei(IV)-säure mit $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,05 \text{ Mol/l}$ ($c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$). Diese Lösung ist frisch bereitet zu verwenden, da nach einer Standzeit von 4-6 Tagen bei Raumtemperatur die Abscheidung des Hexahydrats der Hexajodatablei(IV)-säure, $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, erfolgt. Die Abtrennung des entstehenden krustenartigen, gelben Bodensatzes ist der des Methylammoniumsalzes analog.

Die Analyse des luftgetrockneten Methylammoniumproduktes ergab folgende Werte:

		C	H ¹⁾	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	1,77	1,18	2,06	15,27	77,36	2,65
	gef.	1,75	1,19	2,09	15,24	77,24	2,80
Atom- bzw. Molverhältnis		1,98	16,18	2,02	1,00	6,00	2,12

Hieraus ergibt sich die Formel der Verbindung zu $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1356,59$).

Auch unter variierten Darstellungsbedingungen waren weitere Methylammoniumsalze nicht zu erhalten.

1) Steht hier und im Folgenden für den H-Anteil der Ammoniumionen, des Kristallwassers und des adsorptiv gebundenen Kapillarwassers.

2.3.1.1.2. Ethylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-tetrahydrat,
n-Propylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-pentahydrat

0,005 Mol Amin (0,41 ml 68%ige, wäßrige Ethylaminlösung bzw. 0,41 ml 99%igen n-Propylamins), vermischt mit 25 ml 40%iger Essigsäure, werden in 32,5 ml frisch bereitete, ca. 40 °C warme Hexajodatablei(IV)-säurelösung mit $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$ unter kräftigem Rühren tropfenweise eingetragen. Im Verlauf mehrerer Stunden trübt sich die verschlossene, bei Raumtemperatur belassene Probe unter Ausflockung eines stark voluminösen Niederschlags. Mit der nach ca. 2 Wochen (im Falle der n-Propylammoniumverbindung nach ca. 4 Wochen) einsetzenden Kristallabscheidung wird der Bodenkörper wiederholt aufgewirbelt. Nach weiteren 3 Wochen werden die gelblichen Kristallisate dekantiert, abgesaugt und nacheinander mit 50%iger Essigsäure, Methanol und Ether gewaschen. Die Ausbeute beträgt beim Ethylammoniumsalz 60 % d.Th., bei der n-Propylammoniumverbindung 50 % d.Th.

Die Analyse der luftgetrockneten Produkte lieferte folgende Ergebnisse:
 Ethylammoniumsalz:

		C	H	N	Pb	JO_3	H_2O (Differenz)
%	ber.	3,38	1,69	1,97	14,59	73,87	5,07
	gef.	3,34	1,70	1,98	14,51	73,85	5,20
Atom- bzw. Molverhältnis		3,96	24,17	2,01	0,99	6,00	4,11

Das Produkt hat somit die Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1420,59$).

n-Propylammoniumsalz:

		C	H	N	Pb	JO_3	H_2O (Differenz)
%	ber.	4,91	2,05	1,91	14,13	71,56	6,14
	gef.	4,85	2,06	1,88	14,07	71,48	6,37
Atom- bzw. Molverhältnis		5,94	30,30	1,97	0,99	6,00	5,19

Die Formel der Verbindung lautet somit $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1466,59$).

Auch unter abgeänderten Versuchsbedingungen wurden keine weiteren Ethyl- bzw. n-Propylammoniumhexajodatoplumbate(IV) erhalten.

2.3.1.1.3. tert.-Butylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-pentahydrat

0,54 ml (0,005 Mol) 99%iges tert.-Butylamin, gelöst in 6,25 ml 40%iger Essigsäure, werden mit 32,5 ml frisch bereiteter Hexajodatablei(IV)-säurelösung ($c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$) und mit 40 ml Methylenchlorid unter kräftigem Rühren tropfenweise vereinigt. Auch nach dem Entmischen beider Phasen bleibt das Reaktionsgemisch vorerst klar. Die Probe wird verschlossen und bei 35°C im Trockenschrank getempert. Nach 2-3 Tagen trübt sich die Elektrolytlösung unter Abscheidung verfilzter, gelblich-weißer Kristallmassen in der Grenzschicht beider Flüssigkeiten. Wiederholtes, kräftiges Durchmischen der Reaktanden beschleunigt den Kristallisationsprozeß, wobei grössere, zusammenhängende Kristallverbände in die Methylenchloridphase absinken und vor Zersetzung geschützt werden. Nach ca. 2 Wochen wird das Kristallisat von amorphen Bestandteilen durch mehrmaliges Dekantieren mit 50%iger Essigsäure getrennt, abgesaugt und mit Methanol, anschließend Ether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 40 % d.Th.

Die Analyse des luftgetrockneten Produkts führte zu folgenden Ergebnissen:

		C	H	N	Pb	JO_3	H_2O (Differenz)
%	ber.	6,42	2,27	1,87	13,86	70,21	6,02
	gef.	6,31	2,24	1,81	13,79	70,36	6,18
Atom- bzw. Molverhältnis		7,90	33,66	1,94	1,00	6,04	5,16

Aus dem Atom- bzw. Molverhältnis ergibt sich die Formel der Verbindung zu $((\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1494,59$).

Bei einigen, den gleichen Bedingungen unterworfenen Ansätzen wurden höhere Jodatwerte gefunden. Gleichzeitiges, jedoch nicht proportionales Ansteigen der Wasserstoffwerte läßt auf Jodsäureokklusionen schließen. Modifizierte Reaktionsbedingungen verhinderten die Kristallisation bis zur reduktiven

Zersetzung des Bodenkörpers. Mineralsäurezusätze führten, ebenso wie bei den Ethyl- und n-Propylammoniumfällungen, ausschließlich zur Bildung kristalliner Hexajodatoblei(IV)-säure.

2.3.1.2. Verbindungen des Typs $(R=NH_2)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O$
{R: $HC=NH_2$, $C(=NH_2)_2$, $H_2NCONH=C=NH_2$ }

2.3.1.2.1. Formamidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat,
Guanidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat,
Guanyliumharnstoffhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat

0,005 Mol Amin bzw. Ammoniumsalz (entsprechend 0,52 g Formamidiniumacetat, 0,90 g Guanidiniumkarbonat, 0,42 g Cyanguanidin) werden in 6,25 ml 40%iger Essigsäure (Guanidiniumkarbonat in 7,0 ml) gelöst und in 32,5 ml frisch bereitete Hexajodatoblei(IV)-säurelösung mit $c_{Pb(IV)} = 0,077$ Mol/l unter kräftigem Rühren tropfenweise eingetragen. Die Probe wird verschlossen und bei Raumtemperatur belassen. Nach 2-3 Tagen (im Falle des Cyanguanidinprodukts nach 7 Tagen) beginnen sich gelbliche Kristalle abzuscheiden. In der folgenden Kristallisationszeit wird der Bodenkörper wiederholt aufgewirbelt. Nach 4-5 Tagen werden die Kristallisate (das Cyanguanidinprodukt nach 2 Wochen) von amorphen Bestandteilen dekantierend getrennt, abgesaugt und schrittweise mit 50%iger Essigsäure, Methanol und Ether gewaschen. Das Formamidinprodukt befindet sich nach angegebener Standzeit noch im Stadium unvollendeten Wachstums. Die Kristallisation wird jedoch unterbrochen, da sich mit zunehmender Dauer Redoxbestandteile (u.a. $Pb(JO_3)_2$) bilden, die die Substanz verunreinigen. Die Ausbeute der Guanidiniumverbindung beträgt 65 % d.Th., die der beiden anderen Salze 50 % d.Th.

Die Analyse der luftgetrockneten Produkte lieferte folgende Ergebnisse:

Formamidiniumsalz:

		C	H	N	Pb	JO_3	H_2O (Differenz)
%	ber.	1,71	1,14	4,00	14,79	74,92	3,86
	gef.	1,64	1,18	3,93	14,70	75,04	3,95
Atom- bzw. Molverhältnis		1,93	16,63	3,96	1,00	6,05	3,09

Daraus ergibt sich die Formel der Verbindung zu $(\text{HC}(\equiv\text{NH}_2)_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1400,59$).

Guanidiniumsalz:

		C	H	N	O ¹⁾	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	1,68	1,26	5,87	23,49	14,48	73,32	3,77
	gef.	1,63	1,28	5,84	23,6	14,48	73,36	3,84
Atom- bzw. Molverhältnis		1,94	18,31	5,97	21,1	1,00	6,00	3,05

Das Produkt besitzt somit die Zusammensetzung $(\text{C}(\equiv\text{NH}_2)_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1430,59$).

Cyanguanidinprodukt:

		C	H	N	O ¹⁾	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	3,16	1,32	7,38	24,26	13,66	69,19	5,93
	gef.	3,22	1,36	7,34	24,1	13,68	69,02	6,05
Atom- bzw. Molverhältnis		4,06	20,60	7,94	22,8	1,00	5,98	5,09

Nach dem Atom- bzw. Molverhältnis ist die Verbindung als Cyanguanidiniumsalz der Hexajodatoblei(IV)-säure formulierbar: $((\text{H}_2\text{N}^\equiv)_2\text{C}^\equiv\text{NHCN})_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1516,19$). Dem widersprechend belegen Schwingungsspektren die Anwesenheit von Carbonylgruppen bei Abwesenheit von Banden, die den Nitrilgruppen zuzuordnen wären. Offenbar entstehen aus Cyanguanidin durch Wasseranlagerung und Protonenaufnahme, abweichend von den hierfür in der Literatur angegebenen Reaktionsbedingungen (23), Guanyliumharnstoffionen gemäß $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NCN} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow [(\text{H}_2\text{N}^\equiv)_2\text{C}^\equiv\text{NHCONH}_2]^+$, die mit dem komplexen Anion das Guanyliumharnstoffhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat, $((\text{H}_2\text{N}^\equiv)_2\text{C}^\equiv\text{NHCONH}_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bilden. Auch bei nur unvollständiger, hydrolytischer Spaltung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe sollten Salzgemische des Cyanguanidins und Guanylharnstoffs nicht zu erwarten sein, da sich die Basenstärken erheblich voneinander unterscheiden: $\text{pK}_b(\text{Cyanguanidin}) = -0,2$ (25 °C) (24), $\text{pK}_b(\text{Guanylharnstoff}) = 7,85$ (25 °C) (25).

1) Summe aus JO₃ und H₂O

Unter Zusatz von HNO_3 bilden Formamidin und Guanidin mit Hexajodatblei(IV)-säure kristalline Substanzen mit der von den Ammoniumhexajodatoplumbaten(IV) abweichenden Zusammensetzung $(2(\text{R}=\text{NH}_2)^+, (6+x)\text{JO}_3^-, x\text{H}^+, \text{Pb}^{\text{IV}}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Kap. 2.4.). Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung ebenfalls, wenn fremdelektrolytfreie $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ -Lösung vorgelegt wird. Vom Acetamidin, dessen Molekelgeometrie der des Guanidins ähnelt, und das, protoniert, die dem Formamidiniumion analoge Mesomeriestabilisierung aufweist, konnten ausschließlich Kristallisate letztgenannter Zusammensetzung erhalten werden (vgl. Kap. 2.4.1.). Bei Anwesenheit von Mineralsäuren lassen sich Hexajodatoplumbate(IV) des Guanylharnstoffs nicht isolieren.

2.3.2. Diammoniumverbindungen

2.3.2.1. Verbindungen des Typs $(\text{R}-\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_a-\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 $\{\text{R: H, CH}_3. \text{ a: 2,3,4,7,8}\}$

2.3.2.1.1. Ethylendiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat

0,15 g (0,0025 Mol) Ethylendiamin, gelöst in 25 ml 40%iger Essigsäure, werden tropfenweise unter kräftigem Rühren in 32,5 ml auf ca. 40 °C erwärmte Hexajodatblei(IV)-säure mit $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$ eingetragen, die zuvor mit 1,25 ml 10 M HNO_3 aus ihrer Lösung amorph gefällt wurde. Die Probe wird verschlossen und bei 35 °C im Trockenschrank getempert. Vom Zeitpunkt erster Kristallabscheidung nach ca. 2 Tagen wird der Niederschlag in täglichen Intervallen aufgewirbelt. Die Abtrennung des orangefarbenen Kristallisats erfolgt nach 6 Tagen durch Dekantieren und Absaugen. Das Produkt wird in gewohnter Weise mit 50%iger Essigsäure, Methanol und Ether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 70 % d.Th. Sie läßt sich durch Verdoppelung des eingesetzten Aminanteils auf 85 % erhöhen.

Die Analyse des luftgetrockneten Produkts ergab folgende Werte:

		C	H	N	Pb	JO_3	H_2O (Differenz)
%	ber.	1,80	0,90	2,09	15,50	78,52	1,35
	gef.	1,74	0,93	2,04	15,48	78,60	1,36
Atom- bzw. Molverhältnis		1,94	12,45	1,95	1,00	6,01	1,01

Die Formel der Verbindung lautet somit $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 1336,59$).

Weitere Ethylendiammoniumsalze der Hexajodatoblei(IV)-säure ließen sich nicht darstellen. Ansätze ohne Fremdelektrolytzusatz führten zu geringeren Ausbeuten und kleineren Kristallindividuen. Unter Beibehalt o.g. Reaktionsbedingungen bildet sich bei Temperaturerhöhung auf 60°C parallel mit fortschreitender Zersetzung des amorphen Bodenkörpers ein intensiv-gelbes, grobkristallines Produkt der Summenformel $\text{C}_{2,01}\text{H}_{14,4}\text{N}_{2,00}\text{O}_{18,05}\text{J}_{6,02}(\text{Pb}_{0,03})$, das als saures Ethylendiammoniumsalz der Jodsäure mit der Formel $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{JO}_3)_2 \cdot 4\text{HJO}_3$ zu interpretieren ist.

Abbildung 1 zeigt im Zeit/Temperaturdiagramm den Kristallisationsbereich des Ethylendiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrats. In dem von den

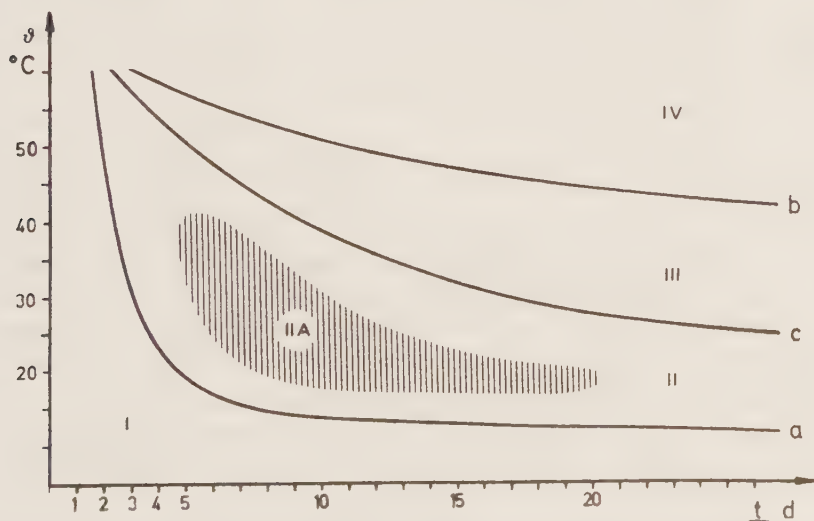


Abb. 1: Kristallisationsbereich von $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Zeit/-Temperaturdiagramm

Kurvenzügen a und c eingeschlossenen Gebiet II, das wechselnde Mengen amorphen Materials enthält, kristallisiert ausschließlich das Komplexsalz. Im Bereich III bilden sich zusätzlich Redoxprodukte (u.a. Abscheidung von

$\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ und J_2). Oberhalb Kurve b (Zone IV) kann kristallines $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{JO}_3)_2 \cdot 4\text{HJO}_3$ neben erheblichen Mengen Blei(II)-jodat isoliert werden. Das Hexajodatoplumbat(IV) ist hier nicht mehr existent. Zone I gibt den Bereich unersetzt-amorphen Zustands wieder. Die Schraffur (II A) kennzeichnet das Gebiet höchster Ausbeute an $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.3.2.1.2. N-Methylethylendiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat und -trihydrat

Darstellung des Monohydrats:

0,185 g (0,0025 Mol) N-Methylethylendiamin werden in 6,25 ml 40%iger Essigsäure gelöst und tropfenweise unter Rühren in 32,5 ml mit 0,9 ml 10 M HNO_3 amorph gefällte, ca. 40 °C warme Hexajodatoblei(IV)-säure ($c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$) eingetragen. Nach dreitägiger Standzeit bei Raumtemperatur wird die verschlossene Probe weitere 3 Tage bei 45 °C im Trockenschrank getempert und mit Beginn sichtbarer Kristallabscheidung wiederholt aufgewirbelt. Das orangefarbene kristalline Produkt wird analog zu vorbeschriebenen Verbindungen abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 40 % d.Th.

Die Analyse des luftgetrockneten Kristallisats ergab folgende Werte:

		C	H	N	Pb	JO_3	H_2O (Differenz)
%	ber.	2,67	1,04	2,07	15,34	77,69	1,33
	gef.	2,59	1,08	2,04	15,38	77,64	1,43
Atom- bzw. Molverhältnis		2,91	14,55	1,96	1,00	5,98	1,07

Das Produkt entspricht somit der Formulierung $(\text{H}_3\text{CNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = 1350,59).

Das Trihydrat läßt sich, abweichend von o.g. Vorschrift, erhalten, wenn dem Amin/Essigsäure/Hexajodatoblei(IV)-säure-Gemisch 40 ml Methylenchlorid unter kräftigstem Rühren zugesetzt werden. Die Probe wird verschlossen und bei Raumtemperatur belassen. Nach 4-5 Tagen beginnen sich weißlich-gelbe Kristalle aus dem aufgerahmten Niederschlag abzuscheiden. Werden die Phasen mehrmals wiederholt durchmischt, ist die Kristallisation nach 6-7 Tagen

beendet. Die Kristalle werden in gewohnter Weise abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 60 % d.Th.

Die Analyse des luftgetrockneten Produkts ergab folgende Werte:

		C	H	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	2,60	1,30	2,02	14,94	75,68	3,89
	gef.	2,58	1,35	1,94	14,92	75,64	4,02
Atom- bzw. Molverhältnis		2,98	18,75	1,92	1,00	6,01	3,10

Das Produkt entspricht somit der Formulierung $(\text{H}_3\text{CNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1386,59$).

2.3.2.1.3. 1.3-Diammoniumpropanhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat und -trihydrat

Darstellung des Monohydrats:

0,185 g (0,0025 Mol) 1.3-Diaminopropan werden in 6,25 ml 40%iger Essigsäure gelöst und langsam unter Rühren in 32,5 ml frisch angesetzte, ca. 40 °C warme Hexajodatoblei(IV)-säurelösung mit $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$ eingetragen. Die Probe wird verschlossen und 7 Tage bei Raumtemperatur, anschließend 5 Tage bei 45 °C im Trockenschrank belassen und im Stadium beginnender Kristallabscheidung nach insgesamt 8-9 Tagen wiederholt aufgewirbelt. Nach Ablauf weiterer 3 Tage werden die orangefarbenen Sphärolithe abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 40 % d.Th. Die Ausbeute läßt sich auf 60 % erhöhen, wenn der $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ -Lösung vor dem Eintragen der Ammoniumkomponente 0,5 ml 85%ige Phosphorsäure zugesetzt werden. Aus dem hier sehr feinkörnig anfallenden Kristallisat sind anhaftende Redoxbestandteile jedoch nur durch vielfach wiederholtes Dekantieren und Aufschlännen zu entfernen.

Die Analyse des luftgetrockneten Produkts ergab folgende Werte:

		C	H	N	O ¹⁾	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	2,67	1,04	2,07	22,51	15,34	77,69	1,33
	gef.	2,64	1,01	2,01	22,8	15,26	77,75	1,50
Atom- bzw. Molverhältnis		2,99	13,71	1,95	19,3	1,00	6,04	1,13

Die Verbindung besitzt somit die Zusammensetzung $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)$
 $[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 1350,59$).

Das Trihydrat entsteht, wenn 50 ml $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ -Lösung ($c_{\text{Pb(IV)}} = 0,05 \text{ Mol/l}$) mit 0,0025 Mol Amin, gelöst in 50 ml 60%iger Essigsäure, vereinigt werden. Aus der amorphen Primärfällung kristallisiert nach einer Standzeit von 5 Wochen bei Raumtemperatur und anschließendem dreiwöchigen Tempern bei 35 °C das Produkt in Form weißlich-gelber Sphärolithe. Wiederholte Durchmischung des Bodenkörpers vom Beginn der Kristallabscheidung beschleunigt die Kristallisation. Das Endprodukt wird, wie beschrieben, abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 55 % d.Th.

Das Kristallisat wurde luftgetrocknet und analysiert. Es ergaben sich folgende Werte:

		C	H	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	2,60	1,30	2,02	14,94	75,68	3,89
	gef.	2,57	1,27	1,99	14,86	75,56	4,22
Atom- bzw. Molverhältnis		2,99	17,71	1,98	1,00	6,02	3,27

Die Zusammensetzung der Verbindung lautet somit $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)$
 $[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1386,59$).

Die Darstellungen der beiden Verbindungen gestaltete sich anfangs ähnlich problematisch wie die der N-Methylethylendiammoniumsalze. Wie nachstehende Diagramme (Abb. 2-5) zeigen, differieren die Wachstumsgeschwindigkeiten beider Salze in weiten Bereichen nur geringfügig. Dem Wachstumsprozeß sind

¹⁾ Summe aus JO₃ und H₂O

zusätzlich Redoxreaktionen des amorphen Bodenkörpers überlagert. Die Abtrennung der Einzelkomponenten gelingt aufgrund ähnlicher Korngrößen nur mangelhaft. Vorversuche ergaben, daß die Kristallisationsgeschwindigkeiten stärker divergieren, wenn die Primärstruktur des Niederschlages nach zeitlich limitiertem Ablauf erschütterungsfreier Alterung durch Aufwirbeln zerstört wird. Vorzeitiges Durchmischen wirkt jeglicher Kristallisation entgegen. Fristüberschreitung führt hauptsächlich zur Abscheidung des Trihydrats, dem wechselnde Anteile Monohydrat beigemischt sind. Temperaturerhöhung fördert die Kristallisation unselektiv. Somit entscheidet zeitliche Abstimmung von Alterung, schrittweise Temperaturerhöhung und Verwirbelung als Funktion sonstiger Reaktionsparameter über die Homogenität des sich bildenden Kristallisats. Das Monohydrat läßt sich analysenrein nur innerhalb enger Bereiche isolieren (s. Abb. 3). Die Darstellung verunreinigungsfreien Trihydrats gelingt, wenn der Lösungsmittelanteil der Mutterlauge erhöht wird, der Primärniederschlag vorerst sich selbst überlassener Alterung unterworfen und die Probe schrittweise getempert wird.

Die Abbildungen 2-5 zeigen die Kristallisationsbereiche der 1.3-Diammoniumpropanhexajodatoplumbat(IV)-hydrate in Zeit/Temperatur-Diagrammen unter ausgewählten Reaktionsbedingungen. Abb.2 liegen Ansätze mit Pb(IV)-Konzentrationen von 0,065 Mol/l zugrunde (entsprechend $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$ der als Ausgangssubstanz verwendeten Hexajodato Blei(IV)-säurelösung). Der Zusatz von Fremdelektrolyten unterblieb. Die Aufwirbelung des Bodenkörpers erfolgte in zweitägigen Intervallen, beginnend mit sichtbar werdender Kristallabscheidung. Der Kristallisationsverlauf wurde bei jeweils konstant gehaltenen Reaktionstemperaturen durch Probenentnahme verfolgt.

In dem von den Kurvenzügen a/b und c eingeschlossenen Gebiet IV (Abb. 2) bilden sich kristalline Phasen beider Hydrate gleichzeitig, die im Bereich VII, oberhalb Kurve c, durch wechselnde Mengen Redoxprodukte verunreinigt sind. Längere Standzeiten bei Temperaturen über 55°C führen zu vollständiger Zersetzung der amorphen Phase sowie kristallinen Hexajodatoplumbats(IV): Neben $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ scheiden sich unter Braunfärbung der Mutterlauge Jodkristalle ab (Zone VIII). In I liegt das Reaktionsgemisch ausschließlich in mikroskopisch-amorphem Zustand vor.

Werden die Niederschläge unter sonstigem Beibehalt o.g. Reaktionsbedin-

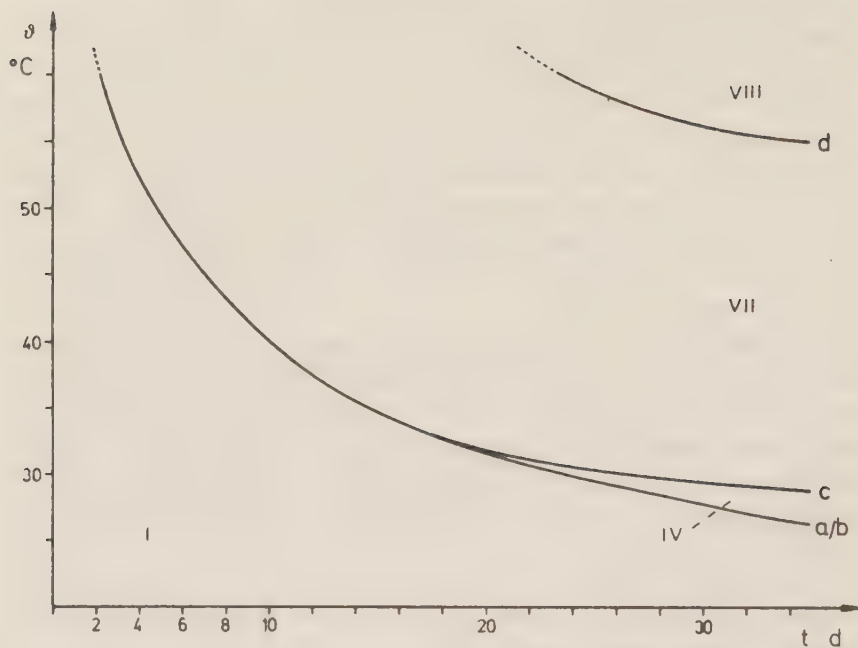


Abb. 2: Kristallisationsbereiche von $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ u. 3) im Zeit/Temperatur-Diagramm mit $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,065 \text{ Mol/l}$ ohne Fremdelektrolytzusatz

gungen vom Zeitpunkt ihrer Entstehung ab 7 Tage bei Raumtemperatur belassen, anschließend aufgewirbelt und bei jeweils konstant höheren Temperaturen getempert, ergeben sich die in Abb. 3 wiedergegebenen Kristallisationsbereiche: Das Monohydrat scheidet sich in den von den Kurvenzügen a und d eingeschlossenen Gebieten (III, IV, VI, VII) ab, - oberhalb Kurve c (Zone VI und VII) verunreinigt durch Redoxprodukte, unterhalb b (Zone IV und VII) vermengt mit Trihydrat. Frei von Fremdstoffen gelingt die Abtrennung im Bereich III. Oberhalb d (Zone VIII) zersetzt sich der Niederschlag vollständig, unterhalb a (Zone I) liegt er ausschließlich amorph vor.

Der Vergleich zwischen Abb. 2 und 3 zeigt, daß sich Divergenz der Kristallisationsbereiche erreichen läßt, wenn lediglich zwei Reaktionsparameter

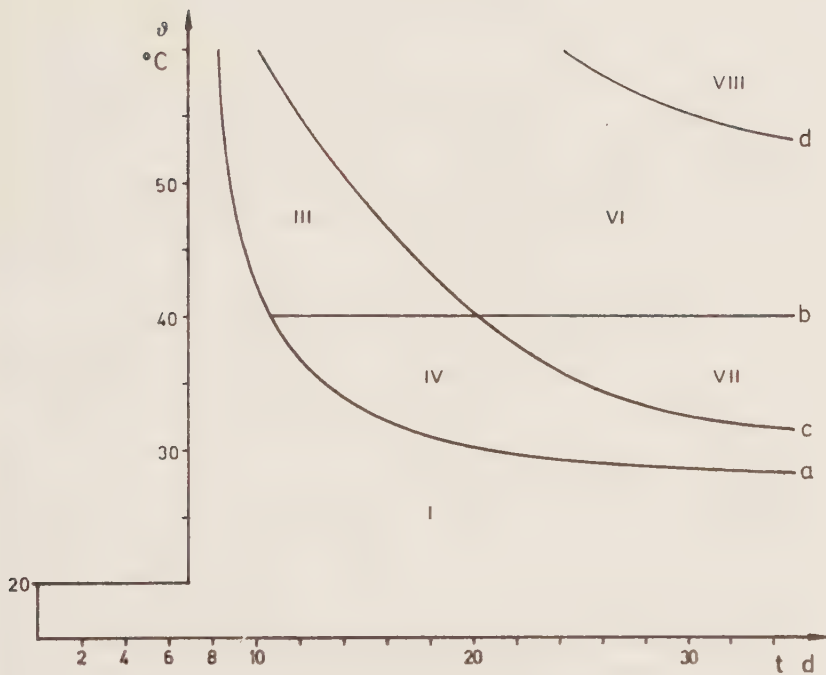


Abb. 3: Kristallisationsbereiche von $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ u. 3) im Zeit/Temperatur-Diagramm mit $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,065 \text{ Mol/l}$ ohne Fremdelektrolytzusatz

(Zeitpunkt ersten Aufwirbelns, Temperaturerhöhung in Teilschritten) modifiziert werden.

Eine durch Erhöhung des Lösungsmittelanteils bewirkte Konzentrationserniedrigung der Reaktionspartner mit $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,025 \text{ Mol/l}$ (entsprechend $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,05 \text{ Mol/l}$ der als Ausgangssubstanz verwendeten Hexajodato-blei(IV)-säurelösung) unter ansonsten gleichen, den Ansätzen der Abb. 2 zugrunde liegenden Reaktionsbedingungen, führt zu folgenden Bereichsverschiebungen (Abb. 4): In den Gebieten II, IV, V und VII, die von den Kurvenzügen b und d abgeschnitten werden, bildet sich das Trihydrat, - zwischen a und d mit den Zonen III, IV und VII das Monohydrat. Beide Salze sind oberhalb c verunreinigt mit Redoxprodukten. Im Bereich IV werden Ge-

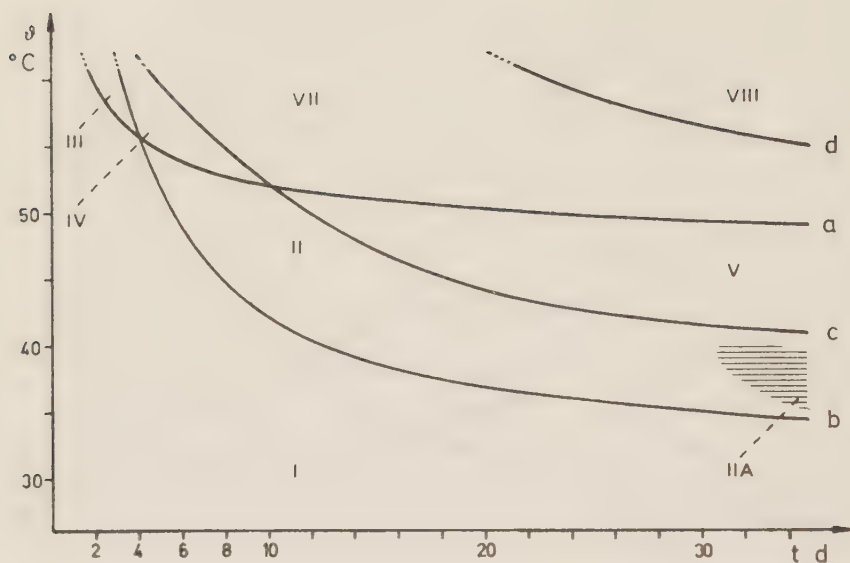


Abb. 4: Kristallisationsbereiche von $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ u. 3) im Zeit/Temperatur-Diagramm mit $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,025$ Mol/l ohne Fremdelektrolytzusatz

mische beider Hydrate allein erhalten. Oberhalb d (Zone VIII) zersetzt sich der Niederschlag vollständig. Gebiet I kennzeichnet den Bereich ausschließlich amorphen Zustands. Analysenrein läßt sich das Trihydrat nur in Zone II, - das Monohydrat in Zone III isolieren, wobei die Ausbeute an letzterem äußerst gering ist. II A markiert das Gebiet höchster Ausbeute an Trihydrat.

Fremdelektrolytzusätze bewirken eine deutliche Verschiebung der Kristallisationstendenzen (vgl. Abb. 5): Vorzugsweise wird hier Monohydrat abgeschieden. Dem Diagramm liegen Ansätze mit amorph gefällter, salpetersaurer Hexajodatoblei(IV)-säure zugrunde. Die HNO_3 -Konzentration betrug im Reaktionsgemisch $c(\text{HNO}_3) \sim 0,2$ Mol/l. Im Gegensatz zu den vorgenannten Darstellungsvarianten beeinflussten kontrastierend gewählte Pb(IV)-Konzentrationen zwischen 0,0125 und 0,065 Mol/l den Kristallisationsprozeß nur geringfügig.

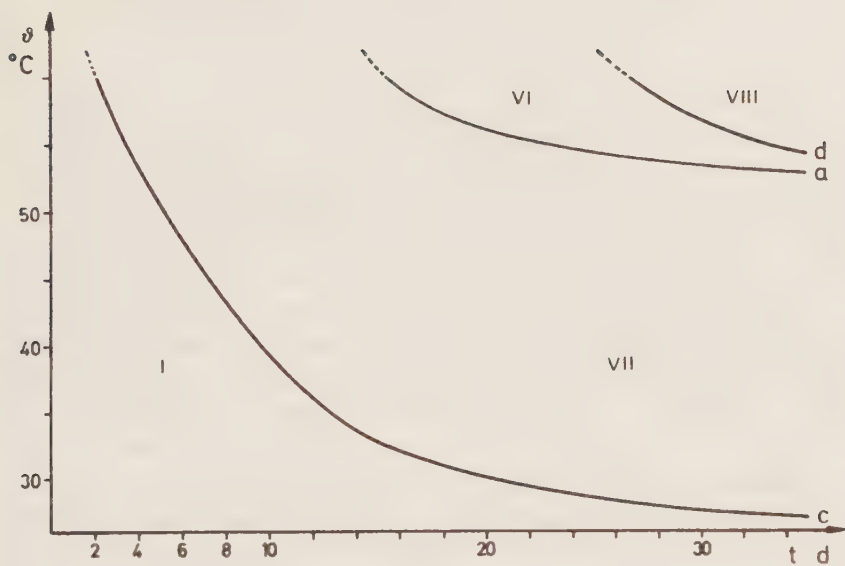


Abb. 5: Kristallisationsbereiche von $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ u. 3) im Zeit/Temperatur-Diagramm mit $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,0125 - 0,065$ Mol/l und Fremdelektrolytzusatz (HNO_3)

Zwischen den Kurvenzügen c und d bildet sich das Monohydrat, dem Redoxprodukte beigemischt sind. Im Bereich VII kristallisieren zusätzlich geringe Anteile Trihydrat. Oberhalb d (Zone VIII) liegen lediglich Zersetzungsprodukte vor, - unterhalb c (Zone I) befindet sich das Reaktionsgemisch in amorphem Zustand.

Die anhand dieser Diagramme aufgezeigte Problematik ist exemplarisch für die Kristallisation von Ammoniumhexajodatoplumbaten(IV), wenn sich Endprodukte ergeben, die aus zwei oder mehr kompakten Phasen bestehen. Die im einzelnen optimierten Reaktionsbedingungen lassen sich nur angenähert auf die Darstellung weiterer Salze übertragen. Deutliche Parallelen innerhalb der betrachteten Verbindungsreihe sind jedoch gegeben.

2.3.2.1.4. 1.4-Diammoniumbutanhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat
und -trihydrat

Darstellung des Monohydrats:

0,22 g (0,0025 Mol) 1.4-Diaminobutan, gelöst in 6,25 ml 40%iger Essigsäure, werden langsam unter Rühren in 32,5 ml auf ca. 40 °C erwärmte, zuvor mit 0,9 ml 10 M HNO₃ amorph gefällte Hexajodatoblei(IV)-säure ($c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077$ Mol/l) eingetragen. Die Probe wird mit 40 ml Benzol überschichtet, stark aufgerührt, verschlossen und bei 35 °C im Trockenschrank getempert. Nach ca. 7 Tagen beginnen sich orangefarbene Sphärolithe abzuscheiden. Der Niederschlag wird wiederholt aufgewirbelt und bis zur vollständigen Kristallisation weitere 14 Tage bei 35 °C belassen. Die Abtrennung des Kristallisats erfolgt in Analogie zu vorgenannten Salzen. Die Ausbeute beträgt 65 % d.Th.

Die Analyse des luftgetrockneten Produkts ergab folgende Werte:

		C	H	N	O ¹⁾	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	3,52	1,17	2,05	22,28	15,18	76,91	1,32
	gef.	3,48	1,13	1,99	22,2	15,26	77,02	1,26
Atom- bzw. Molverhältnis		3,94	15,34	1,93	18,8	1,00	5,98	0,95

Die Verbindung besitzt somit die Zusammensetzung $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)$
 $[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 1364,59$).

Das Trihydrat läßt sich darstellen, wenn 0,22 g (0,0025 Mol) 1.4-Diaminobutan in 6,25 ml 40%iger Essigsäure gelöst und tropfenweise mit 32,5 ml Hexajodatoblei(IV)-säurelösung ($c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077$ Mol/l) unter Rühren vereinigt werden. Das entstehende Reaktionsgemisch wird mit 40 ml Methylenchlorid unterschichtet und intensiv aufgerührt. Die Probe wird verschlossen und bei 35 °C getempert. Nach ca. 8-10 Tagen zeigen sich erste Kristallite in der Grenzschicht Elektrolyt/Methylenchlorid. Wird der Niederschlag von diesem Zeitpunkt an wiederholt aufgewirbelt, ist die Kristallisation nach weiteren 14 Tagen beendet. Das weißlich-gelbe, zu Rosetten verwachsene Produkt wird dekantierend abgetrennt und gewaschen. Die Aus-

¹⁾ Summe aus JO₃ und H₂O

beute beträgt 40 % d.Th.

Die Analyse des luftgetrockneten Produkts führte zu folgenden Werten:

		C	H	N	O ¹⁾	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	3,43	1,43	2,00	23,99	14,79	74,92	3,86
	gef.	3,40	1,44	1,91	24,2	14,85	75,09	3,72
Atom- bzw. Molverhältnis		3,95	20,09	1,90	21,1	1,00	5,99	2,88

Somit ergibt sich die Zusammensetzung der Verbindung zu $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)$
 $[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1400,59$).

Abweichend von o.g. Vorschrift können unter Fortfall des Nichtelektrolyten und Verlust an Ausbeute hervorragend ausgebildete Kristallindividuen des Trihydrats erhalten werden, wenn die Konzentration an Pb(IV) im Reaktionsgemisch auf $c_{\text{Pb(IV)}} = 0,0125 \text{ Mol/l}$ verringert wird und das Tempern der Proben stufenweise erfolgt (20 °C: 6 Tage, 35 °C: 16 Tage, 50 °C: 6 Tage). Das Durchmischen des Niederschlages bei einsetzender Kristallabscheidung ist auch hier unerlässlich.

Der Kristallisationsverlauf beider Salze zeigt Analogien zu dem der 1.3-Diammoniumpropanhexajodatoplumbat(IV)-hydrate. Hier wie dort bereitet die Präparation analysenreiner Einzelprodukte Schwierigkeiten. Die Erhöhung des pH-Wertes durch Mineralsäure beschleunigt in beiden Fällen die Bildung des Monohydrats, - Erniedrigung der Pb(IV)-konzentration führt zur bevorzugten Abscheidung des Trihydrats. Wird die Standzeit des kristallwasserreicheren 1.4-Diammoniumsalzes deutlich überzogen, tritt bei höheren Pb(IV)-konzentrationen, abweichend vom Trihydrat der 1.3-Diammoniumpropanverbindung, eine Umwandlung in die kristallwasserärmere Modifikation ein: aus den Zentren weißlich-gelber Kristallitballen wachsen die orangefarbenen Sphärolithe des Monohydrats hervor.

1) Summe aus JO₃ und H₂O

2.3.2.1.5. 1.7-Diammoniumheptanhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat,
1.8-Diammoniumoctanhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat

0,325 g 1.7-Diaminoheptan bzw. 0,36 g 1.8-Diaminooctan (0,0025 Mol) werden in 6,25 ml 40%iger Essigsäure gelöst und langsam in 32,5 ml ca. 40 °C warme Hexajodatoblei(IV)-säurelösung ($c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$) unter Rühren eingetragen. Der entstehende Niederschlag wird im verschlossenen Probengefäß bei 35 °C getempert. Nach ca. 8-10 Tagen beginnen sich erste, sichtbare Kristalle abzuscheiden. Der Bodenkörper wird von nun an wiederholt aufgewirbelt. Nach weiteren 7 Tagen (1.7-Diammoniumheptansalz) bzw. 10 Tagen (1.8-Diammoniumoctanverbindung) ist die Kristallisation beendet. Die hellgelben, teils dendritischen Kristallisate werden in gewohnter Weise abgetrennt. Die Ausbeute beträgt beim 1.7-Diammoniumheptanprodukt 60 % d.Th., bei der 1.8-Diammoniumoctanverbindung 45 % d.Th.

Bei der Analyse der luftgetrockneten Substanzen wurden folgende Werte erhalten:

1.7-Diammoniumheptansalz:

		C	H	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	5,61	2,14	1,87	13,84	70,13	7,22
	gef.	5,66	2,18	1,91	13,77	69,81	7,50
Atom- bzw. Molverhältnis		7,10	32,80	2,05	1,00	6,01	6,27

Die Zusammensetzung der Verbindung lautet somit
 $(\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1496,59$).

1.8-Diammoniumoctansalz:

		C	H	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	6,36	2,25	1,85	13,72	69,46	7,15
	gef.	6,36	2,30	1,83	13,76	69,30	7,26
Atom- bzw. Molverhältnis		7,98	34,63	1,97	1,00	5,97	6,07

Daraus folgt die Zusammensetzung der Verbindung zu
 $(\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1510,59$).

Unter abgeänderten Reaktionsbedingungen zusätzlich vorgenommene Darstellungsversuche deuteten nicht auf die Existenz weiterer Salze.

2.3.2.2. Verbindungstyp $(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_a-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 {a: 2}

2.3.2.2.1. Piperaziniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat

0,215 g Piperazin (0,0025 Mol) werden in 6,25 ml 40%iger Essigsäure gelöst und mit 32,5 ml ca. 40 °C warmer Hexajodatoblei(IV)-säurelösung ($c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$) langsam unter Rühren vereinigt. Der entstehende Niederschlag wird mit 40 ml Methylenchlorid unterschichtet, stark aufgewirbelt und im gut verschlossenen Reaktionsgefäß bei 45 °C getempert. Nach 1-2 Tagen beginnen sich im aufgerahmten Reaktionsgemisch orangefarbene Sphärolithe abzuscheiden. Das Kristallisat wird aufgewirbelt, weiterhin getempert und nach 2 Tagen wie vorgenannt isoliert. Die Ausbeute beträgt 40 % d.Th.

Die Analyse des luftgetrockneten Produkts ergab folgende Werte:

		C	H	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	3,52	1,03	2,05	15,21	77,02	1,32
	gef.	3,49	1,01	2,01	15,26	77,03	1,35
Atom- bzw. Molverhältnis		3,95	13,71	1,95	1,00	5,98	1,02

Die Zusammensetzung der Verbindung lautet somit
 $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 1362,59$).

Unter abgewandelten Versuchsbedingungen (HNO_3 -Zusatz, niedrigere Reaktions-temperatur) wird ein gelblich-weißes Kristallisat erhalten, das eine den bereits erwähnten Formamidinium-, Acetamidinium- und Guanidiniumsalzen analoge, von den Hexajodatoplumbaten(IV) abweichende Zusammensetzung aufweist (vgl. Kap. 2.3.1.2.1. und 2.4.). Die Bildungstendenz dieses Produkts ist erheblich größer als die des Piperaziniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrats.

2.3.2.3. Verbindungstyp $(R-HN=C(=NH_2)NHC(=NH_2)_2)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O$
 $\{R: H\}$

2.3.2.3.1. Biguanidiumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat

0,253 g (0,0025 Mol) Biguanid werden in 6,25 ml 40%iger Essigsäure gelöst und langsam unter Rühren in 32,5 ml Hexajodatoblei(IV)-säure ($c_{Pb(IV)} = 0,077 \text{ Mol/l}$) eingetragen, die zuvor mit 0,9 ml 10 M HNO_3 amorph gefällt wurde. Die Probe wird mit 40 ml Methylenchlorid vermischt, kräftig aufgerührt, verschlossen und 7 Tage bei Raumtemperatur belassen. Anschließendes Tempern bei $35^\circ C$ und gelegentliches Aufwirbeln führt zur Abscheidung eines feinstnadeligen, weißlich-gelben Produkts. Die Kristalle werden nach insgesamt 3 Wochen in gewohnter Weise isoliert. Die Ausbeute beträgt 85 % d.Th.

Die Analyse des luftgetrockneten Kristallisats führte zu folgenden Werten:

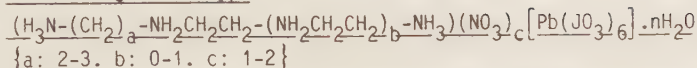
		C	H	N	Pb	JO_3	H_2O (Differenz)
%	ber.	1,70	1,06	4,95	14,66	74,23	3,82
	gef.	1,70	1,08	4,91	14,70	74,08	3,97
Atom- bzw. Molverhältnis		2,00	15,22	4,94	1,00	5,97	3,11

Die Verbindung besitzt somit die Zusammensetzung
 $((H_2N=)_2CNHC(=NH_2)_2)[Pb(JO_3)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 1413,59$).

Ohne Methylenchlorid angesetzte Proben verharren bis zur reduktiven Zersetzung monatelang in amorphem Zustand. Darstellungsversuche unter veränderten Reaktionsbedingungen ergaben keinen Hinweis auf die Existenz weiterer Biguanidiumhexajodatoplumbate(IV).

2.3.3. Tri- und Tetraammoniumverbindungen

2.3.3.1. Verbindungen des Typs



2.3.3.1.1. Diethylentriammoniumnitrat hexajodatoplumbat(IV)-monohydrat,

N-(3-Ammoniumpropyl)-ethylendiammoniumnitrat hexajodatoplumbat(IV)-monohydrat,

Triethylentetrammoniumdinitrat hexajodatoplumbat(IV)-monohydrat

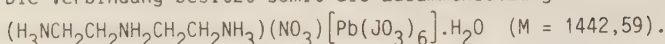
0,258 g Diethylentriamin (bzw. 0,293 g N-(3-Aminopropyl)-ethylendiamin bzw. 0,365 g Triethylentetramin) (0,0025 Mol) werden in 6,25 ml 40%iger Essigsäure gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 32,5 ml ca. 40 °C warmer Hexajodatablei(IV)-säure ($c_{Pb(IV)} = 0,077 \text{ Mol/l}$), die zuvor mit 1,8 ml 10 M HNO_3 amorph gefällt wurde, vereinigt. Die Probe wird verschlossen, bei 35 °C getempert und mit beginnender Kristallabscheidung wiederholt aufgewirbelt. Triethylentetramin-Ansätze verbleiben anfangs 3 Tage bei Raumtemperatur. Die Kristallisation des Diethylentriammoniumprodukts ist nach 1-2 Tagen, die der N-(3-Ammoniumpropyl)-ethylendiammoniumverbindung nach 6 Tagen beendet. Die Abscheidung des Triethylentetrammoniumsalzes wird nach insgesamt 7 Tagen unterbrochen, da sich nach weiterer Verweilzeit deutliche Zersetzungserscheinungen bemerkbar machen (u.a. Entstehung von $(NH_4)_2[Pb(JO_3)_6]$ neben Blei(II)-jodat). Das dunkelgelbe, aus Sphärolithen bestehende Kristallisat wird, wie beschrieben, isoliert. Die Ausbeute beträgt 90 % d.Th. beim Diethylentriammoniumsalz, 80 % d.Th. bei der N-(3-Ammoniumpropyl)-ethylendiammoniumverbindung und 55 % d.Th. beim Triethylentetrammoniumprodukt.

Die Analysen der luftgetrockneten Substanzen führten zu folgenden Werten:
Diethylentriammoniumsalz:

		C	H	N	O ¹⁾	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	3,33	1,23	3,88	24,40	14,36	72,74	1,25
	gef.	3,38	1,25	3,84	24,6	14,31	72,72	1,27
Atom- bzw. Molverhältnis		4,08	18,10	3,97	22,3	1,00	6,02	1,02

1) Summe aus JO₃ und H₂O

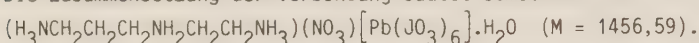
Die Verbindung besitzt somit die Zusammensetzung



N-(3-Ammoniumpropyl)-ethylendiammoniumsalz:

		C	H	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	4,12	1,37	3,84	14,22	72,04	1,24
	gef.	4,11	1,33	3,77	14,20	72,14	1,25
Atom- bzw. Molverhältnis		5,00	19,41	3,93	1,00	6,02	1,01

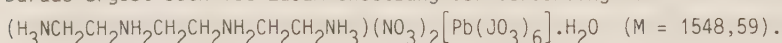
Die Zusammensetzung der Verbindung lautet somit



Triethylentetrammoniumsalz:

		C	H	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	4,65	1,55	5,42	13,38	67,77	1,16
	gef.	4,55	1,61	5,33	13,31	67,93	1,17
Atom- bzw. Molverhältnis		5,90	25,06	5,93	1,00	6,05	1,01

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung der Verbindung zu



In allen drei Fällen wurde Nitrat gesondert nachgewiesen.

Auch unter Abänderung der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, kristallwasserreichere Tri- bzw. Tetraammoniumsalze darzustellen. Wider Erwarten ließen sich Verbindungen mit einem Kation/Anion-Verhältnis von 2:3 (Triamine) bzw. 1:2 (Tetraamin) nicht isolieren. Vermutlich ist die Ausbildung solcher Strukturen aus sterischen Gründen nicht möglich. Überschüssige Kationpartialladungen werden ausschließlich durch den Einbau systemfremder, geringvolumiger Anionen in das Kristallgitter kompensiert.

Überprüft wurde, inwieweit allein die Anwesenheit von Nitrat für die Salz- bildung Vorbedingung ist. Es zeigte sich, daß fremdelektrolytfreie Reak-

tionsgemische rasch fortschreitender Zersetzung unterlagen, während HClO_4^- , HJO_3^- , H_2SO_4^- und H_3PO_4^- -Zusätze Redoxerscheinungen vorerst zurückdrängten. Die Mehrzahl der Proben verblieb jedoch in amorphem Zustand. H_2SO_4 /Triethylentetrammoniumansätze kristallisierten nach mehreren Wochen nur zögernd. Die hier stark mit $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ -Anteilen verunreinigten Produkte wurden nicht isoliert. Lediglich aus salpetersauren Niederschlägen schieden sich nach kurzer Zeit homogen-kristalline Phasen ab. Aufgrund seiner planaren Struktur und seines geringen Wirkvolumens (vgl. Kap. 10.2.) ist das Nitrat ion offenbar in besonderem Maße befähigt, sich in das Gitter zusätzlich einzufügen. (Die Einlagerungsfähigkeit von Halogenidionen mit ihrer weit geringeren Raumbeanspruchung wurde nicht überprüft, da hier Ligandenaustausch- (F^-) bzw. Redoxreaktionen (Cl^- , Br^- , J^-) zu erwarten sind.)

Die genannten Verbindungen lassen sich in geringeren Ausbeuten auch durch Umsetzung mit salpetersaurem Hexajodatblei(IV)-säurehexahydrat darstellen (Analogvorschrift s. Kap. 2.4.1.). Die hier erhaltenen Produkte wiesen mitunter beachtliche Korngrößen auf.

2.4. Darstellung verwandter Einlagerungsmischsalze

2.4.1. Verbindungen des Typs $(\text{R}=\text{NH}_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{HJO}_3$ $\{ \text{R: HC}(=\text{NH}_2), \text{H}_3\text{CC}(=\text{NH}_2), \text{C}(=\text{NH}_2)_2. \quad x = 1,62 \text{ u. } 1,73 \}$

Bei der Darstellung des Formamidinium- und Guanidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrats und den Darstellungsversuchen eines Acetamidiniumhexajodatoplumbats(IV) (vgl. Kap. 2.3.1.2.1.) entstanden kristalline Nebenprodukte, die mit den betrachteten Komplexsalzen verwandt sind. Sie wurden nach folgender Vorschrift erhalten:

0,005 Mol Ammoniumsalz (entsprechend 0,52 g Formamidiniumacetat, 0,90 g Guanidiniumkarbonat, 0,59 g Acetamidiniumacetat) werden in 10 ml 40%iger Essigsäure (Guanidiniumkarbonat in 10,75 ml) gelöst und in eine Aufschlämmung von 3,42 g (0,0025 Mol) Hexajodatblei(IV)-säurehexahydrat in 30 ml 40%iger Essigsäure eingetragen. Formamidinium- und Guanidiniumansätzen werden 1,8 ml 10 M HNO_3 zugesetzt. Die Proben werden aufgerührt, verschlossen und unter wiederholtem Aufwirbeln bei 35 °C getempert. Nach 4 Tagen hat sich die Hexajodatblei(IV)-säure weitgehend umgesetzt. Die Reaktionspro-

dukte, die aus grobgewachsenen, hellgelben Kristallquadrern bestehen, werden von feinkörnigen Resten freier Säure abgetrennt, gewaschen und luftgetrocknet. Die Ausbeuten betragen 35 % d.Th. bei Formamidiniumansätzen, 50 % d.Th. beim Guanidiniumsalz und 15 % d.Th. bei der Acetamidiniumverbindung.

Die Darstellung der Salze gelingt auch, wenn von amorpher, salpetersaurer Hexajodatblei(IV)-säure ausgegangen wird. Zwar werden hier höhere Ausbeuten erzielt, die Kristalle sind jedoch feinkörniger und meist mit Redoxprodukten verunreinigt. Keiner der Versuche ergab Hinweise auf die Existenz eines reinen Acetamidiniumhexajodatoplumbats(IV).

Folgende Analysenwerte wurden erhalten:

Formamidiniumprodukt:

		C	H ¹⁾	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	gef.	1,40	0,93	3,30	12,27	80,05	2,31
Atom- bzw. Molverhältnis		1,97	15,70	3,98	1,00	7,73	2,16

Aus dem Atom- bzw. Molverhältnis ergibt sich die Summenformel der Verbindung zu $C_2H_{14+1,70}N_4O_{20+3 \times 1,73}J_6+1,73Pb$. Die Zusammensetzung lautet somit $(HC(=NH_2)_2)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 2H_2O \cdot 1,73HJO_3$.

Acetamidiniumprodukt:

		C	H ¹⁾	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	gef.	2,84	1,17	3,27	12,19	78,39	2,41
Atom- bzw. Molverhältnis		4,02	19,89	3,97	1,00	7,62	2,27

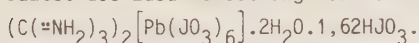
Die Summenformel ergibt sich zu $C_4H_{18+1,89}N_4O_{20+3 \times 1,62}J_6+1,62Pb$. Somit lautet die Zusammensetzung der Verbindung $(H_3CC(=NH_2)_2)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 2H_2O \cdot 1,62HJO_3$.

Guanidiniumprodukt:

1) Summe aus Ammoniumionen, Jodsäure, Kristall- und Kapillarwasser

		C	H ¹⁾	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	gef.	1,42	1,05	4,90	12,19	78,38	2,32
Atom- bzw. Molverhältnis		2,01	17,85	5,95	1,00	7,62	2,19

Die Summenformel ergibt sich zu $C_2H_{16+1,85}N_6O_{20+3 \times 1,62}J_{6+1,62}Pb$. Somit lautet die Zusammensetzung der Verbindung



Die Analysendaten der vorliegenden Verbindungen lassen sich sinnvoll nur durch die genannten Formulierungen interpretieren. Danach stellen die Substanzen Einlagerungsmischsalze dar, deren Bildung vermutlich auf Additions-substitution (Spezialfall der Diadochie) beruht. Zusätzliche Gitterbausteine (hier Jodsäure) werden in die Lücken des reinen Ausgangsgitters eingelagert, wobei sich die Anzahl der besetzten gleichwertigen Gitterplätze gegenüber der reinen Phase erhöht. Die der Einlagerung parallel gehende Gitteraufweitung konnte durch Röntgendiffraktometeraufnahmen bestätigt werden (vgl. Kap. 4.2.). Zwischen der Existenz dieser Salze und der mesomeriebedingten, planaren, wenig raumergreifenden Struktur ihrer Kationen sollte ein enger Zusammenhang bestehen.

Bei höheren Reaktionstemperaturen beginnt das Formamidinium- und Guanidiniumsalz sich in das entsprechende, reine Hexajodatoplumbat(IV)-trihydrat umzuwandeln. Abb.6 zeigt exemplarisch die Existenzbereiche beider Guanidiniumsalze im Zeit/Temperatur-Diagramm. Den jeweiligen Ansätzen lag die Darstellungsvorschrift des Trihydrats zugrunde (s.S.20). Hiervon abweichend wurde von salpetersaurer, amorph gefällter Hexajodatablei(IV)-säure (0,9 ml 10 M HNO_3 pro Ansatz) ausgegangen. Die Kristallisation erfolgte bei jeweils konstant gehaltenen Reaktionstemperaturen.

In dem von den Kurvenzügen a und b eingeschlossenen Gebiet II (Abb.6) kristallisiert neben wechselnden Mengen $Pb(JO_3)_2$ allein das Einlagerungsmischsalz. Oberhalb Kurve b (Bereich III) beginnt die Umstrukturierung in das Trihydrat. Hier liegen Gemische beider Salze vor. Im Gebiet IV tritt all-

1) Vgl. Fußnote S.40

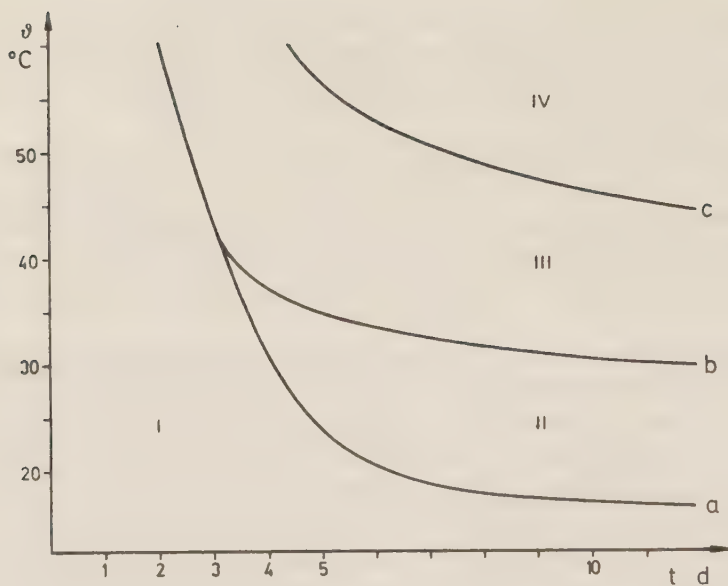


Abb. 6: Kristallisationsbereiche von $(C(=NH_2)_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O \cdot xHJO_3$
($n = 3, x = 0$ und $n = 2, x = 1,62$) im Zeit/Temperaturdiagramm

mähliche Zersetzung der Proben unter Jodabscheidung ein. In Zone I befinden sich die Reaktionsgemische im amorphen Zustand.

2.4.2. Verbindungstyp $(H_2NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 2H_2O \cdot xHJO_3$ $\{x = 1,72\}$

0,215 g Piperazin (0,0025 Mol) werden in 6,25 ml 40%iger Essigsäure gelöst und mit 32,5 ml salpetersaurer, amorph gefällter Hexajodatoblei(IV)-säure (0,9 ml 10 M HNO_3 pro Ansatz, $c_{Pb(IV)} = 0,077$ Mol/l) langsam unter Rühren vereinigt. Das Gemisch wird mit 40 ml Methylenchlorid unterschichtet und stark aufgerührt, - das Probengefäß verschlossen. Nach zweitägigem Stehen bei Raumtemperatur beginnen sich weißlich-gelbe Sphärolithe abzuscheiden. Die Probe wird wiederholt aufgewirbelt. Die Kristalle werden nach weiteren 2 Tagen in gewohnter Weise abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 75 % d.Th.

Bei über 40 °C gehaltenen Ansätzen beginnt sich die Substanz unvollständig, aber irreversibel in das Piperaziniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat umzuwandeln. Der bevorzugten Bildungstendenz des vorliegenden Produkts steht erkennbar eine geringere thermische Stabilität gegenüber.

Die Analyse des luftgetrockneten Kristallisats führte zu folgenden Werten:

		C	H ¹⁾	N	Pb	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	gef.	2,87	1,07	1,66	12,28	80,04	2,34
Atom- bzw. Molverhältnis		4,03	18,05	2,00	1,00	7,72	2,19

Aus dem Atom- bzw. Molverhältnis ergibt sich die Summenformel der Verbindung zu $C_4H_{16+2,05}N_{2,00}O_{20+3 \times 1,72}J_{6+1,72}Pb$. Die Zusammensetzung lautet somit $(H_2NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2)[Pb(JO_3)_6] \cdot 2H_2O \cdot 1,72HJO_3$.

Die Verbindung ist, analog zu den in Kap. 2.4.1. genannten, als Einlagerungsmischsalz zu deuten. Bemerkenswert ist der mit dem Formamidiniumprodukt übereinstimmende HJO₃-Anteil von 1,7 Mol, der auf gleiche Anzahl Gitterleerstellen bzw. -hohlräume hinweist und auf identische Gitteranordnung schließen läßt. Röntgendiffraktometeraufnahmen bestätigten die hiermit vermutete Isomorphie der beiden Verbindungen (vgl. Kap. 4.2.).

2.5. Darstellung von Jodatoblei(IV)-chelaten

2.5.1. Tetrajodato-2,2'-dipyridylblei(IV),

Tetrajodato-1,10-phenanthrolinblei(IV)-monohydrat

Versuche zur Darstellung von 2,2'-Dipyridylium- und 1,10-Phenanthrolinium-hexajodatoplumbaten(IV) schlugen fehl. Stattdessen wurden Blei(IV)-chelate gebildet, die als Ligandenaustauschprodukte des komplexen Anions betrachtet werden können. Sie zeigen insoweit Verwandtschaft mit der untersuchten Verbindungsklasse und lassen sich wie folgt darstellen:

¹⁾ Vgl. Fußnote S.40

0,39 g 2.2'-Dipyridyl bzw. 0,495 g 1.10-Phenanthrolin-monohydrat werden in 6,25 ml 40%iger Essigsäure gelöst und unter Rühren tropfenweise in 32,5 ml Hexajodatoblei(IV)-säurelösung ($c_{\text{Pb(IV)}} = 0,077 \text{ Mol/l}$) eingetragen. Der entstehende, amorphe, bei Phenanthrolinansätzen gelartig erstarrende Niederschlag wird mit 40 ml Methylenchlorid (Edukt Dipyridyl) bzw. 40 ml Benzol (Edukt Phenanthrolin) innigst vermischt. Die Proben werden verschlossen und bei Raumtemperatur belassen. Das Dipyridylprodukt beginnt sich nach 2-3 Tagen in Form hellorangefarbener, grober Sphärolithe abzuschcheiden. Wird das Gemisch aufgewirbelt, ist die Kristallisation nach weiteren 2 Tagen beendet. Das thixotrope, Phenanthrolin enthaltene Reaktionsgemisch wird bis zur Zerstörung der Gelstruktur, die nach ca. 4-6 Tagen einsetzt, wiederholt aufgewirbelt und anschließend 2-3 Tage bei 35°C getempert. Feinkristalline, dunkelgelbe Kugelkristalle setzen sich ab. Die Kristallisate werden in gewohnter Weise abgetrennt, gewaschen und luftgetrocknet. Die Ausbeuten betragen 80 % d.Th. (Dipyridyl) und 45 % d.Th. (Phenanthrolin).

Folgende Analysenwerte wurden erhalten:

2.2'-Dipyridylprodukt:

		C	H	N	Pb(IV)	JO_3	H_2O (Differenz)
%	ber.	11,29	0,75	2,63	19,49	65,83	----
	gef.	11,21	0,82	2,61	19,40	65,88	0,09
Atom- bzw. Molverhältnis		9,98	8,76	1,99	1,00	4,02	0,05

Aus dem Atom- bzw. Molverhältnis ergibt sich die Zusammensetzung der Verbindung zu $[\text{Pb}(\text{JO}_3)_4 \text{dipy}]$ ($M = 1062,79$).

(dipy = 2.2'-Dipyridyl)

(dipy: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$)

1.10-Phenanthrolinprodukt:

		C	H	N	O ¹⁾	Pb(IV)	JO ₃	H ₂ O (Differenz)
%	ber.	13,03	0,91	2,53	18,83	18,75	63,33	1,63
	gef.	13,03	0,94	2,58	18,9	18,81	63,29	1,62
Atom- bzw. Molverhältnis		11,96	10,35	2,03	13,0	1,00	3,99	0,93

Die Zusammensetzung der Verbindung lautet somit $[\text{Pb}(\text{JO}_3)_4 \text{ phen} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ($M = 1104,79$). (phen = 1.10-Phenanthrolin). (phen: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$).

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist eine Chelatbildung zunächst unerwartet. Im vorliegenden Fall erklärt sie sich jedoch aus dem Zusammenwirken mehrerer stofflicher Eigenschaften beider Amine. Aufgrund der geometrisch vorteilhaften Anordnung von Elektronendonorguppen ($-\text{N}=\text{N}-$) sind sie für Chelatbildungen prädestiniert. Beide besitzen lediglich schwach ausgeprägt basischen Charakter (dipy: $\text{pK}_{a1} = 4,37$ (20°C), $\text{pK}_{a2} = -0,20$ (20°C). phen: $\text{pK}_{a1} = 4,85$ (20°C), $\text{pK}_{a2} = -1,4$ (20°C). (26)). Die Raumbeanspruchung ihrer Molekeln ist erheblich²⁾ und sollte die Einlagerung in das Hexajodatoplumbat(IV)-gitter erschweren. Das Protolysegleichgewicht ist stark zur Seite undissoziierter Anteile verschoben und beschleunigt einen Ligandenaustausch im Sinne einer Konkurrenzreaktion. Formal:



Die Chelatbildung wird energetisch begünstigt durch Einbeziehung der entstehenden, koordinativen Pb-N -Bindungen in das mesomere System der zweizähligen Liganden (vgl. (27)). Das Pb(IV)-atom bleibt hierbei unverändert 6-fach koordiniert. Durch den Ligandenaustausch ist Elektroneutralität gegeben.

Beide Verbindungen besitzen salzähnlichen Charakter und stehen in ihren Eigenschaften den Ammoniumhexajodatoplumbaten(IV) nahe. Das Dipyridyl-

1) Summe aus JO_3 und H_2O

2) Molekülwirkvolumina $v_{w \text{ min}}$ (s. Kap. 10.1.): dipy $\sim 171 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, phen $\sim 199 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Zum Vergleich Ethylendiamin: $\sim 66 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

produkt ist thermisch sehr stabil und geringer hydrolyseempfindlich.

2.6. Versuche zur Darstellung weiterer Ammoniumhexajodatoplumbate(IV)

Sämtliche im folgenden beschriebenen Darstellungsversuche wurden in Anlehnung an Vorschriften bereits identifizierter Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) unter Variation eingangs diskutierter Reaktionsbedingungen durchgeführt.

2.6.1. Versuche mit acyclischen Monoaminen und -ammoniumhydroxiden

Dimethylamin, Trimethylamin, Tetramethylammoniumhydroxid, Diethylamin, Triethylamin, Tetramethylammoniumhydroxid, Isopropylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Tripropylamin, Allylamin, Propargylamin, Butylamin, sek.-Butylamin, Isobutylamin, Dibutylamin, Di-sek.-butylamin, Diisobutylamin, Tributylamin, Neopentylamin, tert.-Amylamin, Hexylamin.

Keine der Proben zeigte die erwartete Kristallisationsneigung. Mit Hexa-

	strukturisomer mit	$(R-NH_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot nH_2O$		Molekel- wirkvolumen $V_{w \min}$ in 10^{-24} cm^3 1)
		existent	nicht existent	
Ethylamin	Dimethylamin	x	x	~ 58 ~ 59
n-Propylamin	i-Propylamin Trimethylamin	x	x x	~ 75 ~ 77 ~ 80
tert.-Butylamin	n-Butylamin i-Butylamin sek.-Butylamin Diethylamin	x	x x x x	~ 94 ~ 93 ~ 94 ~ 93 ~ 96

¹⁾ Vgl. Kap. 10.1. und 10.2.

Tabelle 1 Bildungstendenz von Ammoniumhexajodatoplumbaten(IV) bei Vorgabe strukturisomerer Monoamine.

jodatoblei(IV)-säurelösung entstanden die üblichen voluminös-amorphen Niederschläge, die sich jedoch bereits nach Stunden (bei Einsatz ungesättigter Amine) oder allmählich fortschreitend unter Bildung von $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, J_2 und $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ zersetzten. Bei Umsetzungen mit salpetersaurer Hexajodoblei(IV)-säure schied sich ausschließlich $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ab, was unter analogen Bedingungen auch bei Ethyl-, n-Propyl- und tert.-Butylaminansätzen zu beobachten war.

Aus noch zu erörternden Gründen sind strukturisomere Monoammoniumionen offenbar unterschiedlich befähigt, mit dem Hexajodatoplumbat(IV)-anion Gitterstrukturen aufzubauen (vgl. Tabelle 1).

2.6.2. Versuche mit acyclischen Hydroxymonoaminen

α, α, α -Tris-(hydroxymethyl)-methylamin, β -Ethanolamin, Triethanolamin.

In keinem der drei Fälle gelang die Darstellung kristalliner Hexajodatoplumbate(IV). Primärniederschläge zersetzten sich rasch unter Abscheidung zunächst amorphen Blei(II)-jodats. Vermutlich bilden sich zwischen Blei(IV) und den Hydroxylgruppen Redoxsysteme, die zur Zerstörung des komplexen Anions führen. Vergleichbare Oxidationsreaktionen mit vierwertigem Blei sind seit längerem bekannt (28,29).

2.6.3. Versuche mit acyclischen Diaminen

N,N,N',N'-Tetramethyldiaminomethan, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N'-Dimethylethylendiamin, N,N,N'-Trimethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, 1.2-Diaminopropan, N,N-Dimethyl-1.3-diaminopropan, 2.2-Dimethyl-1.3-diaminopropan, 1.5-Diaminopentan, 1.6-Diaminohexan, 1.9-Diaminononan, 1.10-Diaminodecan, 1.12-Diaminododecan.

Hier konnten in einigen Fällen neben den durch Redoxreaktion gebildeten kristallinen Hauptbestandteilen ($\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, J_2 , $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$) auch unbedeutende Mengen Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 2). Der möglichen Abtrennung analysen-

Diamin	Molekel- wirkvolumen V_w min in 10^{-24} cm^3 1)	Ammoniumhexajodatoplumbat(IV)			
		Farbe des kristallinen Produkts	Habitus	~Ausbeute in % d.Th.	Stand- zeit in Tagen
1.2-Diamino- propan 2)	~ 84,5	a) orange b) gelbl.	a) sphär. b) ndl.	a) } < 1 b) }	a) } 18 b) }
1.5-Diamino- pentan	~ 121	a) orange b) gelbl.	a) sphär. b) sphär.	a) 5 b) 1	a) } 28 b) }
1.6-Diamino- hexan	~ 142	gelbl.	sphär.	5	34
1.9-Diamino- nonan	~ 194,5	gelbl.	ndl.	1	44
1.10-Diamino- decan	~ 212	gelbl.	ndl.	< 1	49

spär. = sphärolithisch, ndl. = nadelig

1) Vgl. Kap. 10.2.

2) Strukturisomer mit 1.3-Diaminopropan und N-Methylethylendiamin, deren Hexajodatoplumbate(IV) isoliert werden konnten.

Tabelle 2 Versuche zur Darstellung von Hexajodatoplumbaten(IV) aus-
gewählter acyclischer Diamine.

reiner Ammoniumsalze standen jedoch ähnliche Korngrößen der Reaktions-
produkte entgegen.

Der Vergleich strukturisomerer Diamine läßt in Analogie zu den Monoaminen
vermuten, daß Gitterplatzbesetzungen bei den Ammoniumhexajodatoplumba-
ten(IV) stärker von der Geometrie der Kationen, weniger von deren Volumen
bestimmt werden. Unter gleichen Reaktionsbedingungen zeigen steigend län-
gerkettige α, ω -Diamine stetig abnehmende Kristallwachstumsgeschwindig-
keiten.

2.6.4. Versuche mit acyclischen Tri-, Tetra- und Pentaaminen

Dipropylentriamin, β, β', β'' -Triaminotriethylamin, Tetraäthylpentamin.

Sämtliche Ansätze zersetzten sich schon nach kürzerer Zeit. Beim Tri- und Tetraamin ließen sich Kristallabscheidungen nicht beobachten. Die Umsetzung von Tetraäthylpentamin mit $H_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ lieferte geringe Mengen eines orangefarbenen, sphärolithischen Produkts, das aufgrund gleichzeitiger und überwiegender Bildung von Redoxprodukten identischer Korngröße nicht zu isolieren war. Die Kristalle zeigten unter dem Mikroskop die für Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) typischen Zersetzungsreaktionen gegenüber Wasser und Alkalien.

2.6.5. Versuche mit Phenylguanidinen

Phenylguanidin, 1-Phenylbiguanid.

Die Primärniederschläge zersetzten sich innerhalb zweier Tage vollständig unter starker Jodabscheidung. Vermutlich sind die sich zu den Phenylresten in α -Stellung befindlichen NH-Gruppen beider Amine trotz Mesomeriestabilisierung verstärkt oxidativen Angriffen seitens des vierwertigen Bleis und des Jodats ausgesetzt. Das komplexe Anion wird hierbei zerstört.

2.6.6. Versuche mit carbocyclischen Mono- und Diaminen

Cyclopropylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Anilin, 1.2-Diaminohexan, o-Phenylendiamin.

Anilinium-, o-Phenylendiammonium- und Cyclopropylammoniumionen sollten aufgrund ihrer Planarität ähnlich den Guanidiniumionen als Gitterbausteine begünstigt sein. Beide aromatischen Amine sind jedoch leicht oxidierbar ¹⁾, sodaß die zu beobachtende Zersetzung des Amin-Hexajodatoblei(IV)-säuregemisches nicht überraschte: Die Proben färbten sich unter spontaner Jodabscheidung schwärzlich-grün. Cyclopropyl- sowie Benzylaminansätze zerfielen

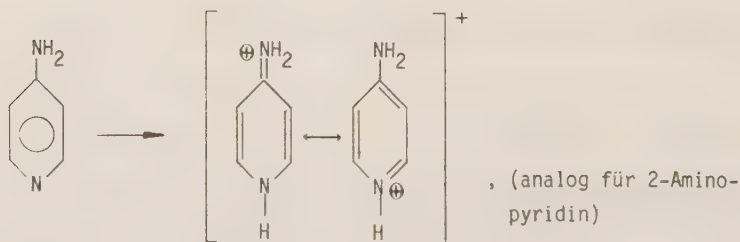
¹⁾ Über Oxidationsreaktionen organischer Verbindungen mit Pb(IV) s.(28,29,30)

nach wenigen Tagen bzw. Wochen. Auch diese Reaktion ist auf erhöhte Reaktivität der Ausgangsstoffe gegenüber Oxidantien zurückzuführen (Ringspannung der Cyclopropylaminmolekel, - phenyl-aktivierte Methylengruppe beim Benzylamin). Proben, die von Cyclohexylamin und 1.2-Diaminocyclohexan ausgingen (gesättigte Analoga des Anilins und o-Phenylendiamins), verharteten wochenlang im amorphen Primärzustand. Nach Monaten begann sich $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ als Redoxprodukt abzusetzen.

2.6.7. Versuche mit heteroaromatischen Mono- und Diaminen

Pyridin, 2-Aminopyridin, 3-Aminopyridin, 4-Aminopyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin.

Pyridin- und Diazinansätze führten nach wechselnden Standzeiten zu kristallinen, nicht identifizierbaren Niederschlägen heterogener Zusammensetzung mit ungenügenden Ausbeuten. Bemerkenswert ist die unterschiedliche Bildungstendenz von Hexajodatoplumbaten(IV) beim Pyrazin und dessen abgesättigten Analogons Piperazin (vgl. Kap. 2.3.2.2.1. und 2.4.2.). Von 3-Aminopyridin ausgehende Proben unterlagen innerhalb einer Woche rascher Zersetzung, ohne zwischenzeitlich zu kristallisieren. 2- und 4-Aminopyridin sind gegenüber Oxidantien weniger reaktiv, da sie durch Protonenaufnahme in mesomeriestabilisierte, einfach geladene Kationen übergehen (31):



Entsprechend zeigten hier Hexajodatoplumbat(IV)-niederschläge erst nach Monaten Redoxerscheinungen. Von der p-Verbindung konnte ein kristallines Produkt isoliert werden, das die typischen Eigenschaften der Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) aufwies, jedoch nicht reproduzierbar war. 2-Aminopyridinansätze verblieben in amorphem Zustand.

2.6.8. Versuche mit heterocyclischen Mono-, Di- und Triaminen

Piperidin, Homopiperazin, Triethylendiamin, Hexahydro-sym. Triazin.

Geringe Kristallisationsneigungen zeigten Piperidin- und Homopiperazinansätze. Nach 3-4 Wochen schieden sich vereinzelt kleinste, gelbe Dendriten ab, deren Wachstum zunehmend von Redoxprozessen überlagert wurde. Die Zugehörigkeit beider Produkte zur Gruppe der Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) konnte qualitativ nachgewiesen werden. Proben des Hexahydro-sym. Triazins und Triethylendiamins zersetzten sich nach 4-7 Tagen bzw. 6 Wochen ohne zu kristallisieren.

2.7. Versuche zur Darstellung ausgewählter Ammoniumhexajodatostannate(IV) und -titanate(IV)

Die Ergebnisse der in Kap. 2.6. beschriebenen Darstellungsversuche zeigen, daß zwischen Blei(IV) mit seinem erheblichen Oxidationspotential ($E_{\text{O Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}} = + 1,8 \text{ Volt (32,39)}$) und protonierten Aminen, die über reaktive Atomgruppen verfügen, unter den gegebenen Versuchsbedingungen sehr bald Redoxreaktionen auftreten. Wenn die Zersetzung der amorphen Primärniederschläge der Kristallwachstumsgeschwindigkeit vorseilt, wird die Bildung kristalliner Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) verhindert. Inwieweit "reaktive" Ammoniumionen strukturell befähigt sind, Plätze im Hexajodatoplumbat(IV)-gitter zu besetzen, kann somit nicht überprüft werden. Sie sollten jedoch größere Beständigkeit gegenüber Hexajodatokomplexen des vierwertigen Zinns und Titans ($E_{\text{O Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = + 0,15 \text{ Volt}$, $E_{\text{O Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}} = + 0,1 \text{ Volt (32,39)}$) aufweisen und, vorbehaltlich sterischer Hinderungen, zur Bildung entsprechender Ammoniumsalze neigen. Vom Sn(IV) und Ti(IV) sind kristalline, wasserärmere Analoga zur Hexajodatozinn(IV)-säure bekannt: Hexajodatozinn(IV)-säure, $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Hexajodatotitan(IV)-säure, $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (33). Die beobachtete, von $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgehende Bildung mehrerer Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) sprach für die Wahrscheinlichkeit, Ammoniumhexajodatostannate(IV) und -titanate(IV) in gleicher Weise darstellen zu können. Mit folgenden, reaktive oder aktivierte Atomgruppierungen enthaltenden Aminen wurden Versuche durchgeführt:

β -Ethanolamin, α, α, α -Tris-(hydroxymethyl)-methylamin, Isopropylamin, Cyclopropylamin, Allylamin, Propargylamin, Benzylamin, Phenylguanidin, 1-Phenylbiguanid, 3-Aminopyridin, β, β', β'' -Triaminotriethylamin.

Den Versuchen lag folgende Analogvorschrift zugrunde (vgl. S. 39):

0,005 Mol Monoamin (bzw. 0,0025 Mol Diamin, 0,00125 Mol Tetraamin) werden in 10 ml 40%iger Essigsäure gelöst und in eine Aufschlämmung von 3,02 g (0,0025 Mol) $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. 2,84 g $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml 40%iger Essigsäure eingetragen. Die Proben werden stark aufgerührt, danach verschlossen und unter wiederholtem Aufwirbeln bei variierten Reaktionsbedingungen getempert.

Weitere Versuchsreihen wurden unter Zusatz von jeweils 0,9 ml 10 M HNO_3 durchgeführt.

Wider Erwarten unterlagen beide Säuren keiner deutlich sichtbaren Veränderung. Sie verharrten über 6 Monate im Ausgangszustand. Allein der flüssige Teil des Reaktionsgemisches verfärbte sich in wenigen Fällen durch geringe Mengen abgeschiedenen Jods. Vermutlich ist unter den genannten Reaktionsbedingungen die Primärdissoziation der Ausgangskomplexe zu gering, sodaß nennenswerte Ionenaustauschreaktionen unterbleiben. Aussagen über das Einlagerungsvermögen "reaktiver" Ammoniumionen in die Hexajodatometallat(IV)-gitter sind somit nicht zu treffen.

3. Thermoanalyse

Dem präparativen Teil (Kap. 2.) ist zu entnehmen, daß die Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) ausnahmslos als Hydrate kristallisieren. Im folgenden wurde untersucht, ob sich bei thermischem Abbau (Aufzeichnung von Massenverlust-Temperatur-Diagrammen) niedere Hydrate oder Anhydride als stabile Zwischenstufen zu erkennen geben, oder ob Wasserabspaltungen kontinuierlich erfolgen. Die Ergebnisse sollten eine Differenzierung zwischen Struktur- und Koordinationswasser ermöglichen, womit eine unterschiedliche Beteiligung der Wasser am Aufbau der Gitterstrukturen festgestellt wäre.

Die Untersuchungen wurden mit einem registrierenden Vakuum-Thermoanalyser der Firma METTLER INSTRUMENTE durchgeführt. Das Aufheizen der luftgetrockneten und vorsichtig gemörserten Proben bis zur beginnenden Zersetzung erfolgte durch linear fortschreitende Temperaturerhöhung um $1/2^{\circ}/\text{min}$. Die Probeneinwaagen betrugen je nach Substanz 30-60 mg. Zur Probenaufnahme dienten Platintiegel ($V = 0,1 \text{ ml}$). Der Abbau fand unter Stickstoffatmosphäre mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $5,2\text{-}5,3 \text{ l N}_2/\text{h}$ statt. Als DTA-Referenzmaterial diente $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ein als Registrierschreiber eingesetzter 6-Punktdrucker zeichnete die Massenänderung mit zwei unterschiedlichen Empfindlichkeiten (TG 1 und TG 2), die elektronisch differenzierte Massenkurve (DTG), die DTA- und die Temperaturkurve auf. Die Meßbereiche bezogen sich auf die Schreiberbreite (254 mm). Vergleichbare Teilabschnitte entsprachen bei TG 1 ($\Delta m/m$) 10 mg, bei TG 2 ($\Delta m/m$) 1 mg, bei der DTG ($\Delta m/\Delta t$) 1 mg/min und bei der DTA (ΔT) $50 \mu\text{V}$.

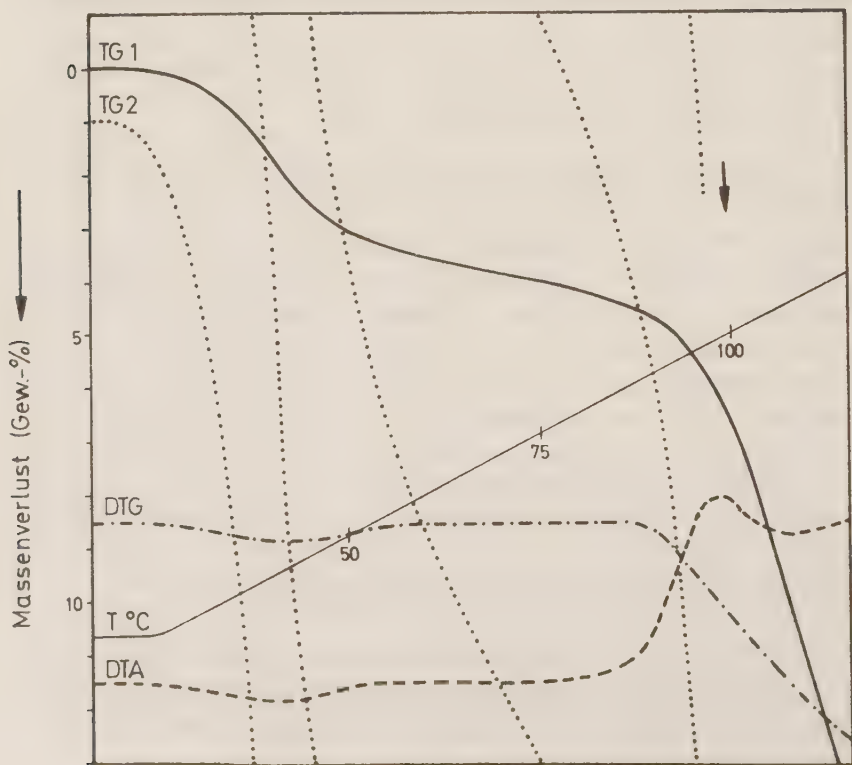
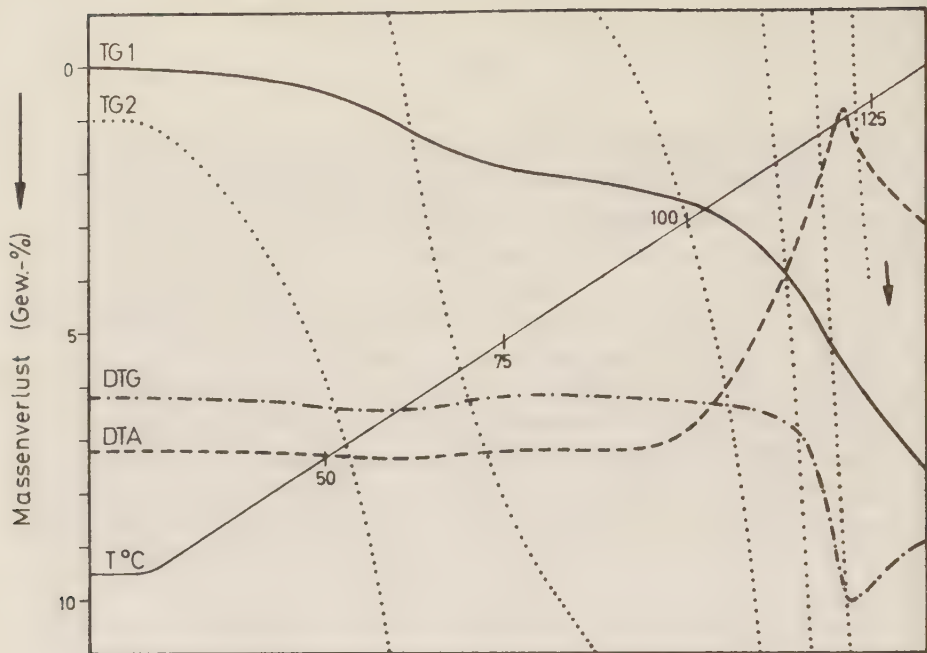
Um die Meßapparatur nicht unnötig durch aggressive Zerfallsprodukte (J_2) zu belasten, wurde der Abbau bei fortschreitender Probenzersetzung abgebrochen. Die bei ca. 500°C ausgeglühten Substanzen lieferten in allen Fällen Bleioxide wechselnder Zusammensetzung.

3.1. Abbau des Ethylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-tetrahydrats

Nach TG 1 (vgl. Abb. 7) beträgt der Massenverlust zwischen 25 und 85°C $2,2\%$, entsprechend $1,7 \text{ Mol}$ Wasser. Die DTG- und DTA-Kurvenzüge deuten an, daß diese $1,7 \text{ Mol}$ Wasser nicht kontinuierlich abgegeben werden. Die Minima (DTG, DTA) bei ca. 60°C entsprechen mit dem zugehörigen Massenverlust zumindest rechnerisch der kurzzeitigen Existenz des Trihydrats. Über 100°C verliert die Verbindung wieder zunehmend an Masse und geht ohne weitere Stufenbildung in Zersetzung über. Hierbei werden neben Ethylamin und H_2O in exothermer Reaktion J_2 und O_2 abgespalten. Die kristallwasserfreie Verbindung, entsprechend $5,07\%$ Massenverlust, ist nicht faßbar.

3.2. Abbau des n-Propylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-pentahydrats

Nach TG 1 (vgl. Abb. 8) beträgt der Massenverlust zwischen 25 und 65°C $3,7\%$, entsprechend $3,0 \text{ Mol H}_2\text{O}$. Die DTG- und DTA-Kurvenzüge deuten an, daß diese 3 Mol Wasser nicht kontinuierlich abgegeben werden. Die Minima



(DTG, DTA) um ca. 40 °C entsprechen mit dem zugehörigen Massenverlust der kurzzeitigen Existenz des Trihydrats. Über 80 °C verliert die Verbindung wieder zunehmend an Masse, um ohne weitere Stufenbildung in Zersetzung überzugehen. Neben Amin und H₂O werden in exothermer Reaktion J₂ und O₂ abgespalten. Die kristallwasserfreie Verbindung, entsprechend 6,15 % Massenverlust, ist nicht faßbar.

3.3. Abbau des tert.-Butylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-pentahydrats

Nach TG 1 (vgl. Abb. 9) beträgt der Massenverlust zwischen 25 und 105 °C

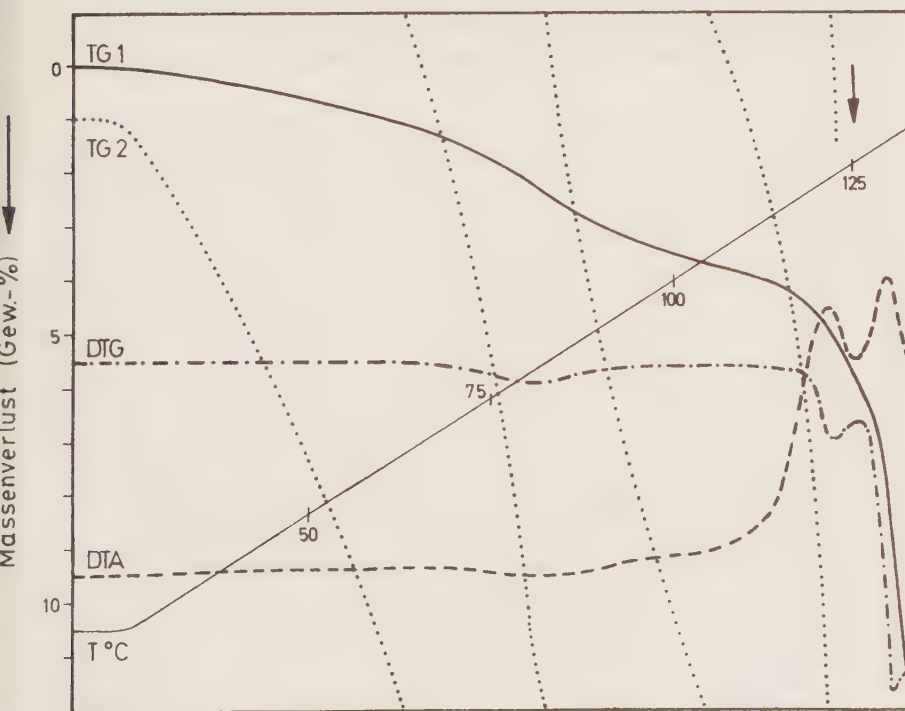


Abb. 9: Thermischer Abbau von $((\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Abb. 7: Thermischer Abbau von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Abb. 8: Thermischer Abbau von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3,6 %, entsprechend 3,0 Mol H_2O . Den DTG- und DTA-Kurven ist zu entnehmen, daß diese 3 Mol Wasser diskontinuierlich abgegeben werden. Die Minima (DTG, DTA) um 80°C entsprechen mit dem zugehörigen Massenverlust der kurzzeitigen Existenz des Trihydrats. Über 115°C verliert die Verbindung wieder zunehmend an Masse und geht ohne weitere Stufenbildung in Zersetzung über. Hierbei werden neben Amin und H_2O in exothermer Reaktion J_2 und O_2 abgespalten. Das kristallwasserfreie Salz, entsprechend 6,0 % Massenverlust, ist nicht faßbar.

3.4. Abbau des 1.7-Diammoniumheptanhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrats

Nach TG 1 (vgl. Abb. 10) beträgt der Massenverlust zwischen 25 und 80°C 4,8 %, entsprechend 4,0 Mol H_2O . Die DTG- und DTA-Kurvenzüge deuten an, daß diese 4 Mol Wasser nicht kontinuierlich abgegeben werden. Die Minima

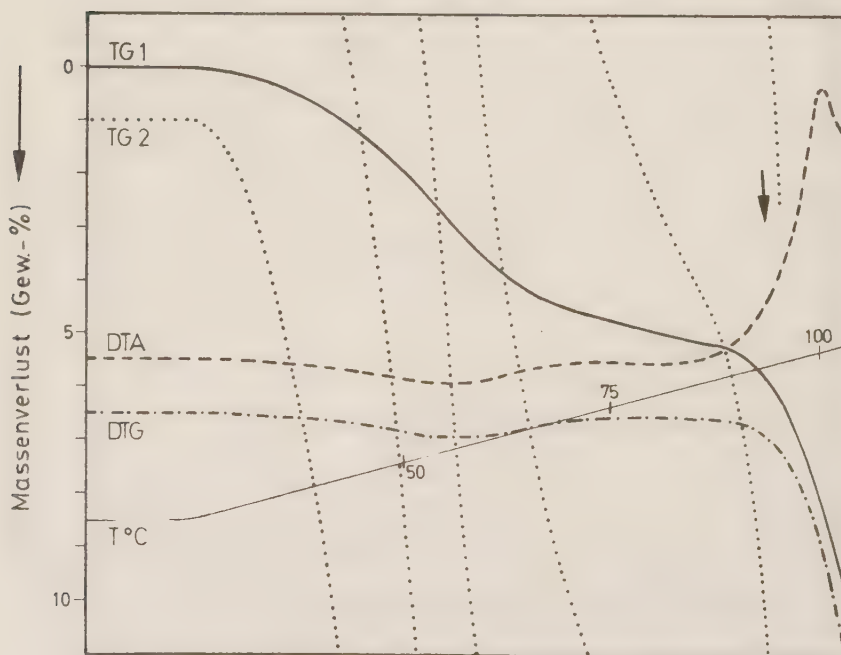


Abb. 10: Thermischer Abbau von $(\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(DTG, DTA) um ca. 60 °C entsprechen mit dem zugehörigen Massenverlust angenähert der kurzzeitigen Existenz des Tetrahydrats. Über 90 °C verliert die Verbindung wieder zunehmend an Masse und geht ohne weitere Stufenbildung in Zersetzung über. Neben Amin und H₂O werden in exothermer Reaktion J₂ und O₂ abgespalten. Die kristallwasserfreie Verbindung, entsprechend 7,2 % Massenverlust, ist nicht faßbar.

3.5. Abbau des 1.8-Diammoniumoctanhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrats

Nach TG 1 (vgl. Abb. 11) beträgt der Massenverlust zwischen 25 und 85 °C 4,75 %, entsprechend 4,0 Mol H₂O. Die DTG- und DTA-Kurven zeigen, daß diese 4 Mol Wasser gleichmäßig fortschreitend abgegeben werden. Über 90 °C verliert die Verbindung weiter an Masse und geht ohne Stufenbildung in Zersetzung über. Neben Amin und H₂O werden in exothermer Reaktion J₂ und O₂

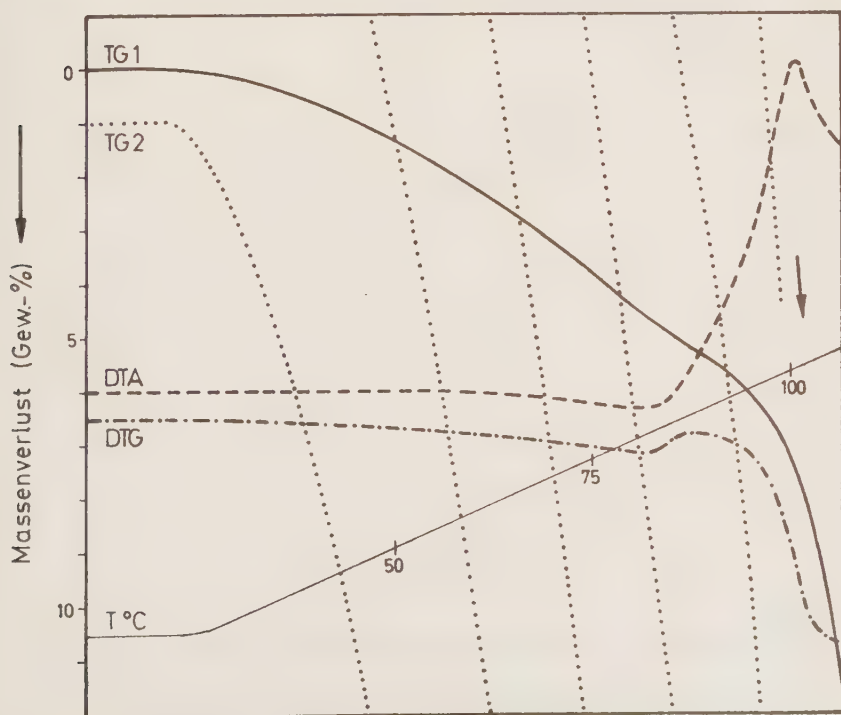


Abb. 11: Thermischer Abbau von $(\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

abgespalten. Das kristallwasserfreie Salz, entsprechend 7,1 % Massenverlust, ist nicht faßbar.

3.6. Abbau des Formamidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrats

Nach TG 1 (vgl. Abb. 12) beträgt der Massenverlust zwischen 25 und 80 °C 1,3 %, entsprechend 1,0 Mol H₂O. Das Minimum der DTG-Kurve entspricht rechnerisch dem 2 1/2-Hydrat. Zwischen 90 und 115 °C zeigt die Stufe des Dihydrats vorübergehende Stabilität. Über 120 °C verliert die Verbindung wieder zunehmend an Masse und geht ohne weitere Stufenbildung in Zersetzung über. Neben Aminfragmenten und H₂O werden in exothermer Reaktion J₂ und O₂ abgespalten. Der Kurvenverlauf spricht gegen die zumindest kurzzeitige Existenz des wasserfreien Salzes, entsprechend 3,8 % Massenverlust.

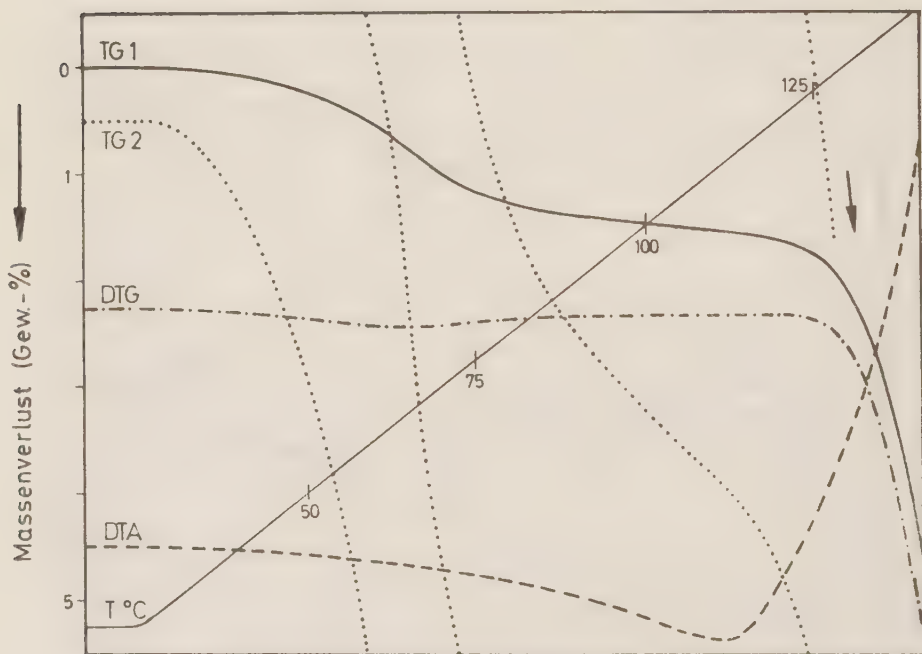


Abb. 12: Thermischer Abbau von $(\text{HC}(\equiv\text{NH}_2)_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

3.7. Abbau des Guanidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrats

Nach TG 1 (vgl. Abb. 13) beträgt der Massenverlust zwischen 25 und 120 °C 1,25 %, entsprechend 1,0 Mol H₂O. Zwischen 125 und 135 °C zeigt das Dihydrat kurzzeitige Stabilität. Über 135 °C verliert die Verbindung wieder zunehmend an Masse, um ohne weitere Stufenbildung in Zersetzung überzugehen. Neben Aminfragmenten und H₂O werden in exothermer Reaktion J₂ und O₂ abgespalten. Die kristallwasserfreie Verbindung, entsprechend 3,8 % Massenverlust, ist nicht faßbar.

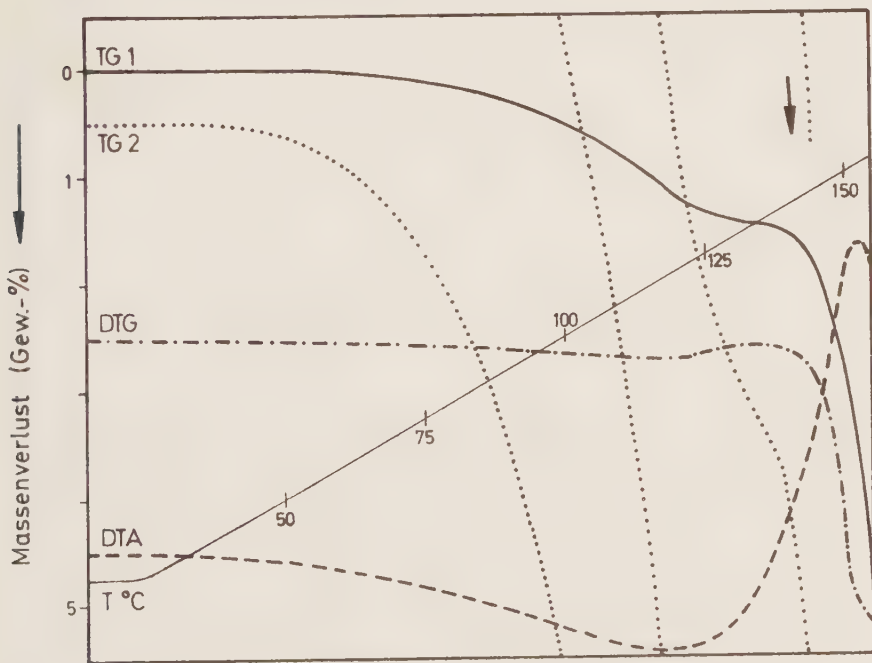


Abb. 13: Thermischer Abbau von $(C(=NH_2)_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 3H_2O$

3.8. Abbau des Guanylumharnstoffhexajodatoplumbat(IV)-trihydrats

Nach TG 1 (vgl. Abb. 14) beträgt der Massenverlust zwischen 25 und 70 °C 2,4 %, entsprechend 2,0 Mol H₂O. Die DTG- und DTA-Kurvenzüge deuten an, daß

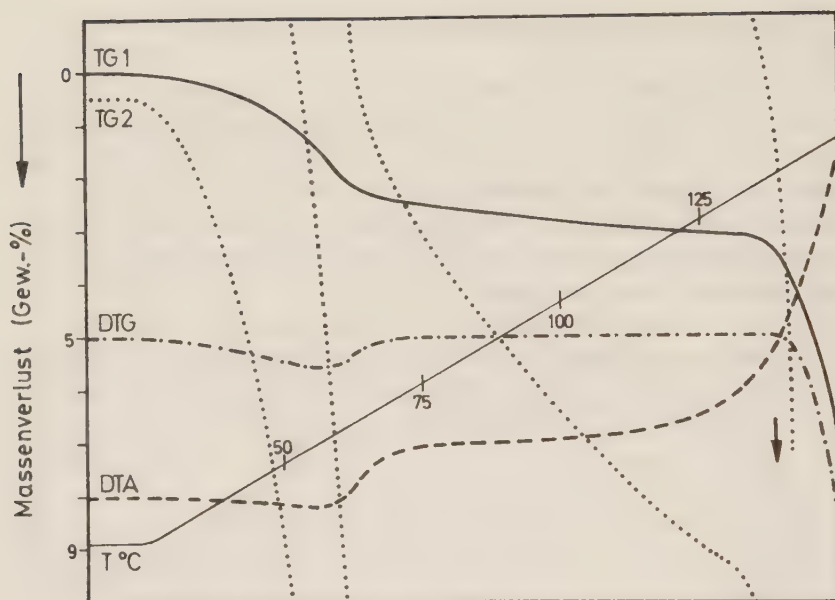


Abb. 14: Thermischer Abbau von $((\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NHCONH}_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

diese 2 Mol Wasser diskontinuierlich abgegeben werden. Die Minima (DTG, DTA) entsprechen mit dem zugehörigen Massenverlust angenähert der kurzzeitigen Existenz des Dihydrats. Zwischen 70 und 135 °C ist das Monohydrat relativ stabil. Über 135 °C verliert die Verbindung wieder zunehmend an Masse und geht ohne weitere Stufenbildung in Zersetzung über. Neben Cyanguanidinfragmenten (vgl. Kap. 2.3.1.2.1.) und H_2O werden in exothermer Reaktion J_2 und O_2 abgespalten. Die kristallwasserfreie Verbindung, entsprechend 3,6 % Massenverlust, ist nicht faßbar.

3.9. Abbau weiterer Ammoniumhexajodatoplumbat(IV)-hydrate und verwandter Verbindungen

Die Thermoanalyse der bislang nicht aufgeführten Ammoniumhexajodatoplumbat(IV), Einlagerungsmischsalze und Blei(IV)-chelate zeigt ausnahmslos identische Ergebnisse: Obwohl diese Verbindungen, bis auf das Tetrajodato-

2,2'-dipyridylblei(IV), als Hydrate vorliegen, werden äquimolare Mengen Kristallwasser vor beginnender Substanzzersetzung nicht abgegeben. Das Thermogramm des Ethylendiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrats (vgl. Abb. 15) zeigt einen für diese Salze exemplarischen Kurvenverlauf. Hier gehen dem Anstieg der DTA-Kurve zwischen 90 und 135 °C zunehmend Massenverluste einher, wobei sich die Substanz zersetzt. Neben Aminfragmenten und H₂O werden J₂ und O₂ in exothermer Reaktion abgespalten.

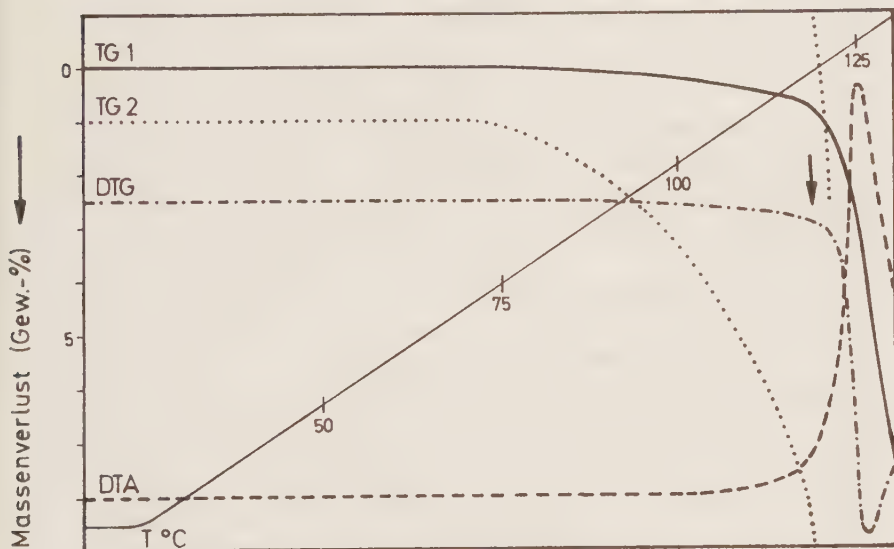


Abb. 15: Thermischer Abbau von $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die für die Verbindungen in Kap. 3.1.-3.8. aufgezeigte, diskontinuierliche Wasserabspaltung beweist in jenen Fällen unterschiedliche Bindungs-festigkeiten der Wassermolekeln. Analoge Verhältnisse sind u.a. von Me(I)-, Me(II)-hexajodatoplumbat(IV)-hydraten (9) sowie von weiteren Salzhydraten (z.B. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) hinlänglich bekannt. Die zu beobachtende, unterschiedliche Ausprägung der DTA-Minima läßt einen Vergleich der Bindungsstärke lockerer gebundener Wasseranteile zu. So erfordert z.B. die Ablösung eines Mols Wasser beim Formamidinium- und Guanidiniumhexajodatoplumbat(IV)-tri-hydrat deutlich mehr thermische Energie als der Abbau des Ethylammonium-

Verbindung	1 Mol Kristallwasser a x Gew.-%	Beginn des Massen- verlustes oC	Massenkonstanz (idealisiert)			Zersetzungs- beginn		
			Temp.-bereich oC	Massenverlust (Gew.-%) (gemittelt)	a x Molen Krist.-wasser	T oC	Massenverlust (Gew.-%)	a x Molen Krist.-wasser
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,33	65	-	-	-	120	1,1	0,83
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,27	30	80-95	2,2	1,73	100	2,6	2,05
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,23	30	60-85	3,8	3,09	85	4,6	3,74
$((\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,20	30	90-110	3,4	2,83	115	4,0	3,33
$(\text{HC}(\equiv\text{NH}_2)_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,29	35	80-115	1,4	1,09	120	1,7	1,32
$(\text{C}(\equiv\text{NH}_2)_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,26	60	125-135	1,4	1,11	135	1,5	1,19
$((\text{H}_2\text{N})_2)_2\text{C}=\text{NHCONH}_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,18	30	65-135	2,8	2,37	135	3,2	2,71
$(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,35	100	-	-	-	115	0,5	0,37
$(\text{H}_3\text{CNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,33	90	-	-	-	100	0,6	0,45
$(\text{H}_3\text{CNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,30	105	-	-	-	115	0,5	0,38
$(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,33	95	-	-	-	105	0,2	0,15
$(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,30	75	-	-	-	110	0,6	0,46
$(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,32	90	-	-	-	100	0,4	0,30
$(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,29	105	-	-	-	110	0,2	0,16

$(H_3N-(CH_2)_7-NH_3)$ $[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$	1,20	30	70- 85	4,9	4,08	85	5,2	4,33
$(H_3N-(CH_2)_8-NH_3)$ $[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$	1,19	30	(85)	4,8	4,03	85	5,1	4,29
$(H_2NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2)$ $[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$	1,32	90	-	-	-	105	0,1	0,08
$((H_2N\equiv)CNC(=NH_2)_2)$ $[Pb(JO_3)_6] \cdot 3H_2O$	1,27	90	-	-	-	135	1,4	1,13
$(H_3NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2CH_2NH_3)$ $(NO_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$	1,25	85	-	-	-	105	0,3	0,24
$(H_3NCH_2CH_2CH_2NH_2CH_2CH_2CH_2NH_3)$ $(NO_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$	1,24	85	-	-	-	105	0,3	0,24
$(H_3N-(CH_2CH_2NH_2)_2-CH_2CH_2NH_3)$ $(NO_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$	1,16	40	-	-	-	75	0,6	0,52
$(HC(=NH_2)_2)_2$ $[Pb(JO_3)_6] \cdot 2H_2O \cdot 1,73HJO_3$	1,07	125	-	-	-	135	0,3	0,28
$(H_3CC(=NH_2)_2)_2$ $[Pb(JO_3)_6] \cdot 2H_2O \cdot 1,62HJO_3$	1,06	130	-	-	-	140	0,4	0,38
$(C(=NH_2)_3)_2$ $[Pb(JO_3)_6] \cdot 2H_2O \cdot 1,62HJO_3$	1,06	120	-	-	-	140	0,3	0,28
$(H_2NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2)$ $[Pb(JO_3)_6] \cdot 2H_2O \cdot 1,72HJO_3$	1,07	95	-	-	-	130	0,3	0,28
$[Pb(JO_3)_4 \text{ phen}] \cdot H_2O$	1,63	100	-	-	-	125	0,4	0,25

Tabelle 3 Thermischer Abbau von Ammoniumhexajodatoplumbaten(IV) und verwandten Verbindungen bis Zersetzungsbeginn

salzes vom Tetra- zum Dihydrat (vgl. Abb. 7,12,13). Während hier offenbar 2 Mol Wasser lediglich statistisch und funktionslos auf Hohlräume im Gitter verteilt sind, leisten bei den beiden Trihydraten sämtliche Wasser, wenn auch graduell abgestuft, gitterverfestigende Beiträge, für die allein die räumliche Struktur der Kationen Anlaß geben kann.

Die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

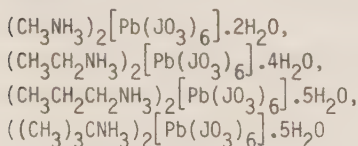
4. Isomorphiebeziehungen in Verfolgung röntgenografischer Untersuchungen

Röntgenografische Untersuchungen der vorliegenden Verbindungen beschränkten sich auf Pulveraufnahmen, da für Röntgenstrukturanalysen benötigte Einkristalle nicht zur Verfügung standen. Von allen Substanzen, die analytisch abgetrennt werden konnten, wurden Röntgendiffraktogramme mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Ni-Filters aufgenommen und in Strichdiagramme umgezeichnet. Die für die Netzebenenabstände und die dazugehörigen relativen Intensitäten gefundenen Werte sind im Anhang tabellarisch zusammengefaßt (vgl. Kap. 10.2.). Eine Indizierung der Reflexe ließ sich aufgrund der Linienfülle nicht durchführen. Die noch aufzuzeigende Ähnlichkeit der Diffraktogramme mit denen der Me(1)- , Me(II)- hexajodatoplumbat(IV)-hydrate spricht jedoch für triklone Ordnung der Ammoniumsalze.

Um den Einfluß wachsender Kationkettenlänge bzw. -verzweigung sowie den Einfluß des Hydratwasseranteils auf die zu beobachtenden Netzebenenabstände zu verdeutlichen, wurden die Salze sechs Gruppen zugeordnet. Zuordnungskriterien waren gleiche Wertigkeit und enge, strukturelle Verwandtschaft der Kationen oder identischer Koordinationswassergehalt. Einlagerungsmischsalze und Chelate werden gesondert aufgeführt.

4.1. Ammoniumhexajodatoplumbate(IV)

Gruppe 1 (vgl. Abb. 16,17,18)



Die Diffraktogramme zeigen in weiten Grenzen geometrische Proportionalität. Hiermit im Einklang steht die große Ähnlichkeit der Habiti jeweils einzelner Kristallindividuen. Zwischen den Verbindungen besteht zumindest Homöotypie. Auffallend ist die groblineare Zunahme der Hauptreflexe ($I/I_0 = 100$) vom Methyl- und Ethyl- zum n-Propylammoniumsalz. Die thermischen Abbaukurven beweisen, daß über das Dihydrat hinausgehend eingelagertes Kristallwasser ausschließlich locker gebunden ist und für den Gitteraufbau

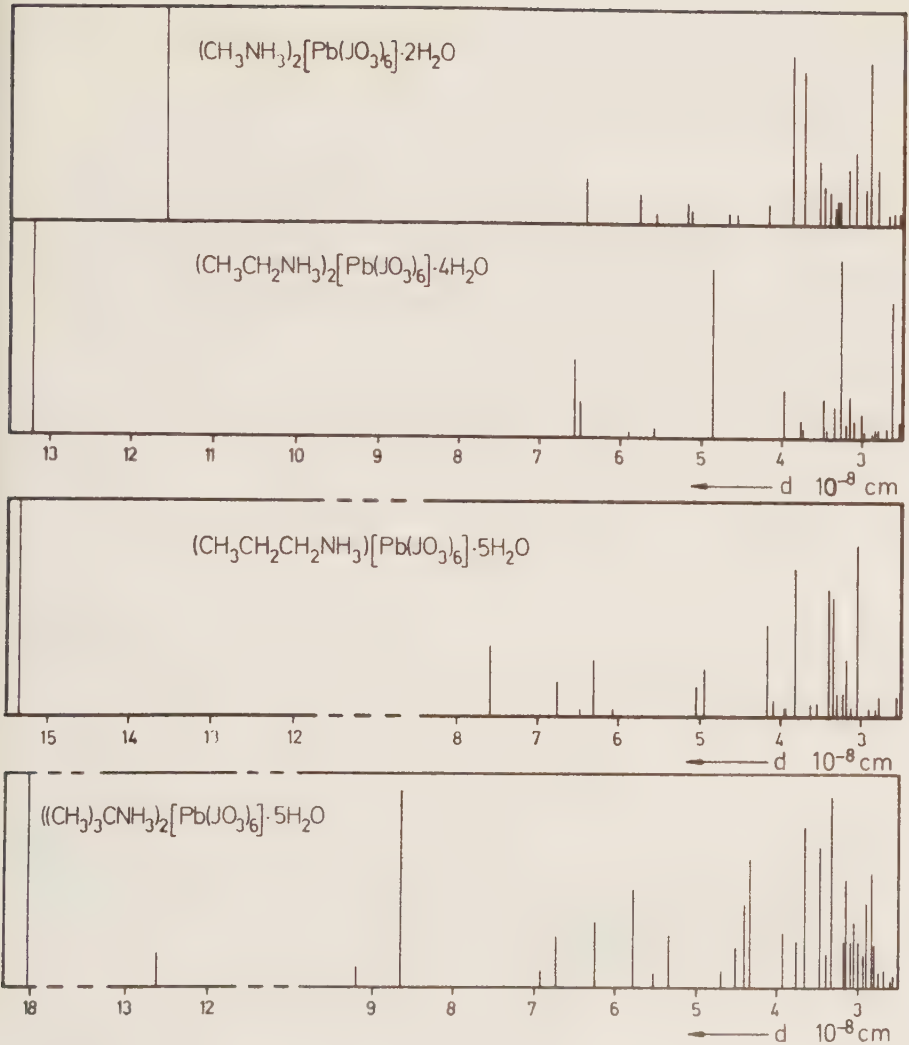
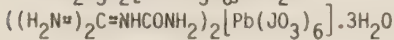
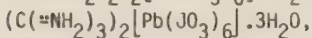
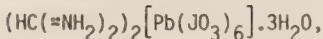


Abb. 16,17,18: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, tert.-Butylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-hydrat

nicht relevant sein kann. Somit sollte hier die sukzessive Aufweitung der Netzebenenabstände allein auf die um jeweils eine CH_2 -Gruppe vergrößerte Kettenlänge der Kationen zurückzuführen sein.

Gruppe 2 (vgl. Abb. 19,20)



Die Diffraktogramme lassen auf Isotypie der Formamidinium- und Guanidiniumverbindung schließen, was angesichts der engen strukturellen Verwandtschaft (Planarität) und ähnlicher Wirkvolumina beider Kationen nicht überrascht. Die Kristalle zeigen Isomorphie im Sinne des Wortes (zu Rosetten verwachsene Quader). Nach Abb. 20 ist das Guanyliumharnstoffsalz gegenüber den beiden anderen Verbindungen lediglich homöotyp. Dementsprechend

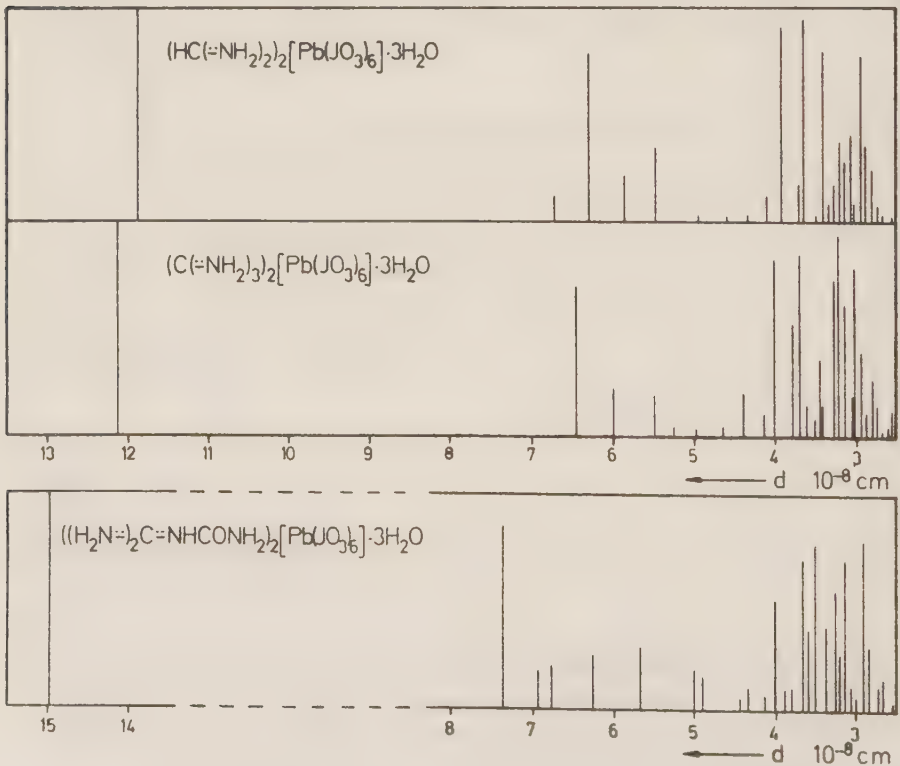
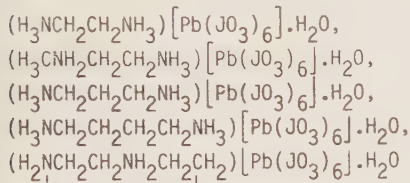


Abb. 19,20: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von Formamidinium-, Guanidinium-, Guanyliumharnstoffhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat

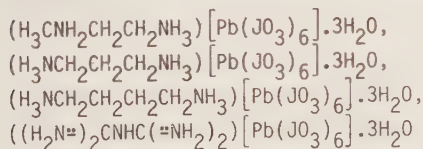
weist die Kristallform Unterschiede auf (zu Büscheln verwachsene Nadeln).

Gruppe 3 (vgl. Abb. 21)



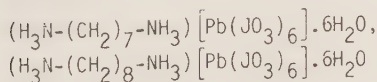
Die Diffraktogramme beweisen die Isotypie der genannten Verbindungen. Isomorphie im Wortsinn kann aufgrund der schlecht ausgebildeten Kristalle nicht bewiesen werden, sollte jedoch wegen der engen Verwandtschaft der Produkte, zumal zwischen dem N-Methylethylendiammonium- und dem strukturisomeren 1.3-Diammoniumpropansalz, sehr wahrscheinlich sein. Bemerkenswert ist die Isotypie des Piperaziniumsalses, dessen Kation sich aufgrund cyclischer Geometrie von den anderen Verbindungen unterscheidet.

Gruppe 4 (vgl. Abb. 22)



Die Diffraktogramme lassen Isotypie zumindest der ersten drei Verbindungen, mit Vorsicht auch der vierten Verbindung erkennen. Isomorphie im Wortsinn zeigen die Kristalle des 1.3-Propan- und 1.4-Butandiammoniumsalses. Für die strukturell eng verwandte N-Methylethylendiammoniumverbindung sind entsprechende Aussagen aufgrund der nur unvollständig ausgebildeten Kristalle nicht möglich.

Gruppe 5 (vgl. Abb. 23)



Die beiden Verbindungen zeigen wider Erwarten keine Isotypie, obwohl sich die Kationen lediglich um eine Methylengruppe unterscheiden und ihr Raum-

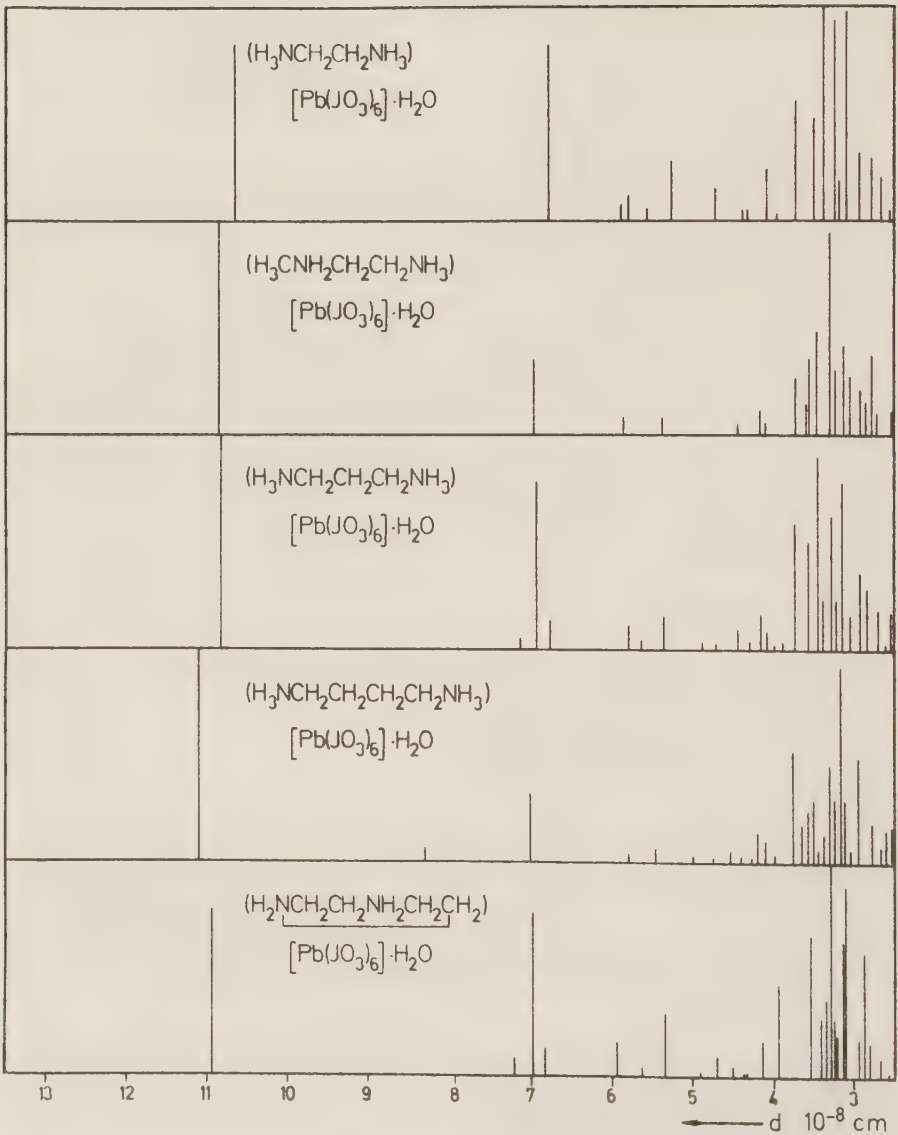


Abb. 21: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von Ethylen-, N-Methylethylen-, 1.3-Propan-, 1.4-Butandiammonium-, Piperaziniumhexajodatopiumbat(IV)-monohydrat

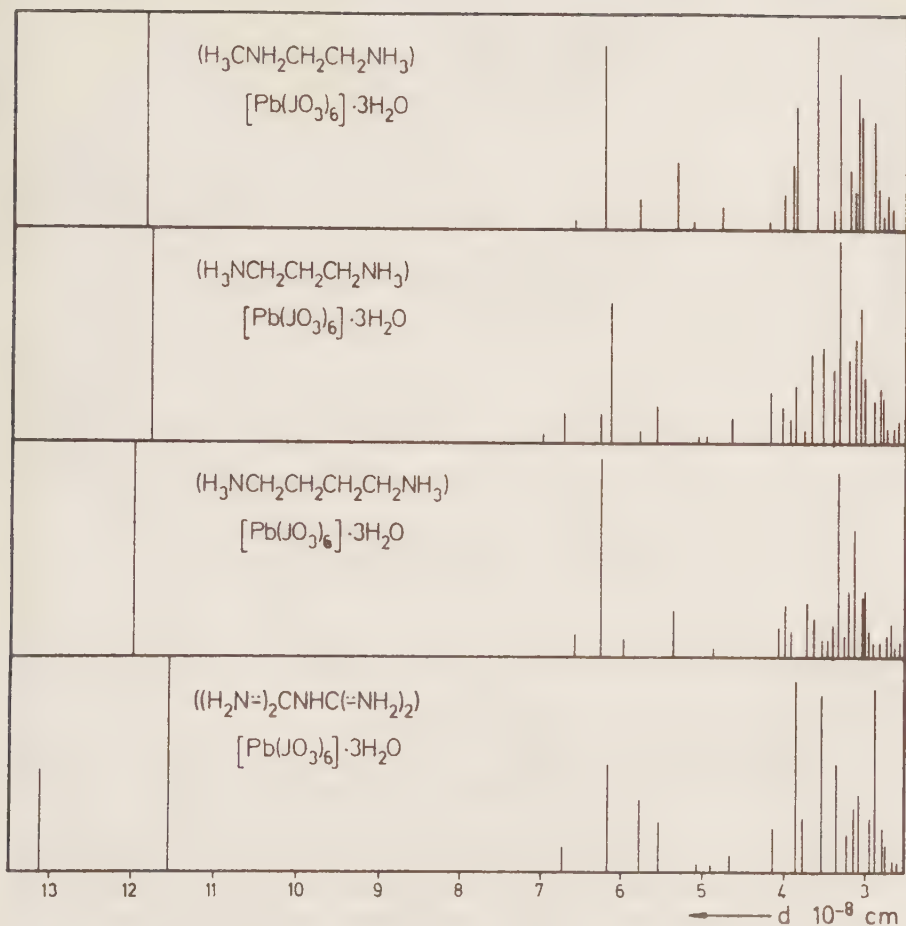


Abb. 22: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von N-Methylethylen-, 1.3-Propan-, 1.4-Butandiammonium-, Biguanidiumhexajodato-plumbat(IV)-trihydrat

bedarf nur mäßig voneinander differiert. Unter Vorbehalt ist auf Homöotypie beider Salze zu schließen. Ähnlichkeiten in den Kristallformen sind aufgrund schlecht ausgebildeter Kristallindividuen nicht eindeutig festzustellen.

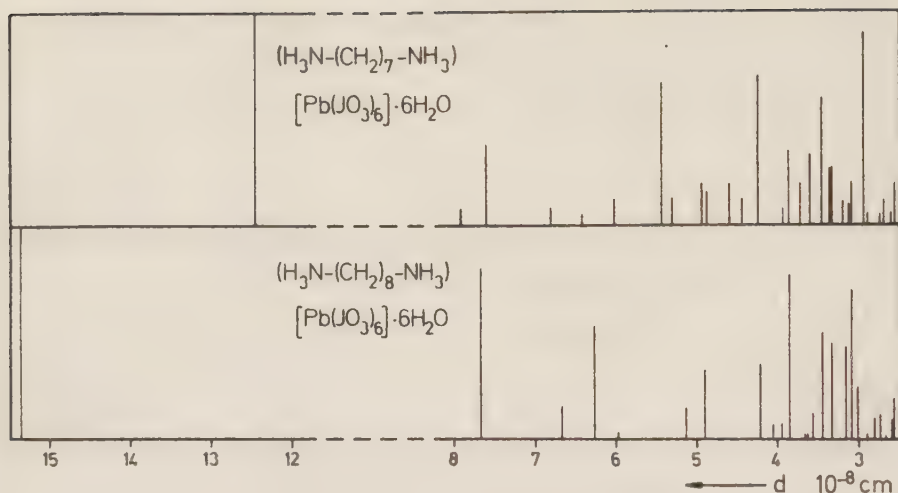
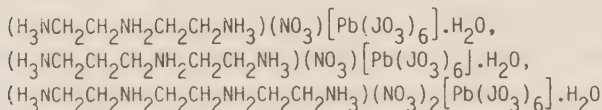


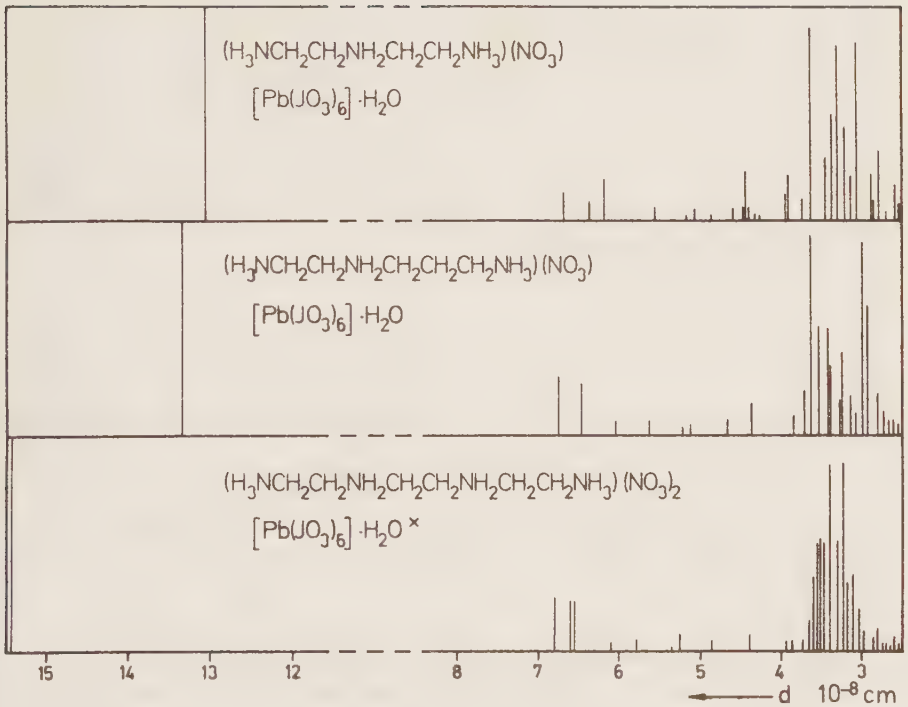
Abb. 23: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von 1.7-Heptan- und 1.8-Octandiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat

Gruppe 6 (vgl. Abb. 24)



Die Diffraktogramme sprechen für die Isotypie der Diethylentriammonium- mit der N-(3-Ammoniumpropyl)-ethylendiammoniumverbindung. Die Kristalle beider Substanzen zeigen Isomorphie im Wortsinn. Das Triethylentetramoniumsalz ist demgegenüber lediglich homöotyp.

Bis auf folgende Ausnahmen bestätigte sich somit, daß Verbindungen mit unterschiedlicher Kationladungszahl und erheblich differierendem Kationwirkvolumen nur geringe proportionale Übereinstimmung in den Beugungsreflexen aufweisen: Große Ähnlichkeit zeigt das Diffraktogramm des n-Propylammoniumhexajodatoplumbat(IV)-pentahydrats mit dem des 1.8-Diammoniumoctansalzes, die auf Isotypie beider Verbindungen schließen läßt (vgl. Abb. 25). Aufgrund des unterschiedlichen Formeltyps sind sie jedoch lediglich homöotyp.



x) Aufgrund des durch die äußerst feinkörnige Beschaffenheit des Kristallisats verursachten hohen Rauschpegels der Diffraktometeraufnahmen sind einige d-Werte unsicher (vgl. Anhang, Tab.27)

Abb. 24: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von Diethylentriammoniumnitrat-, N-(3-Ammoniumpropyl)-ethylendiammoniumnitrat- und Triethylentetramoniumdinitrat-hexajodatoplumbat(IV)-monohydrat

Die hiermit festgestellte, enge, kristallgeometrische Verwandtschaft sollte die Bildung von Mischkristallen erwarten lassen. Entsprechende Versuche, die sich an den genannten Darstellungsvorschriften der reinen Komponenten orientierten, schlugen jedoch fehl. Sämtliche Ansätze verblieben auch nach mehrmonatiger Standzeit im amorphen Zustand oder zersetzten sich bei höheren Reaktionstemperaturen.

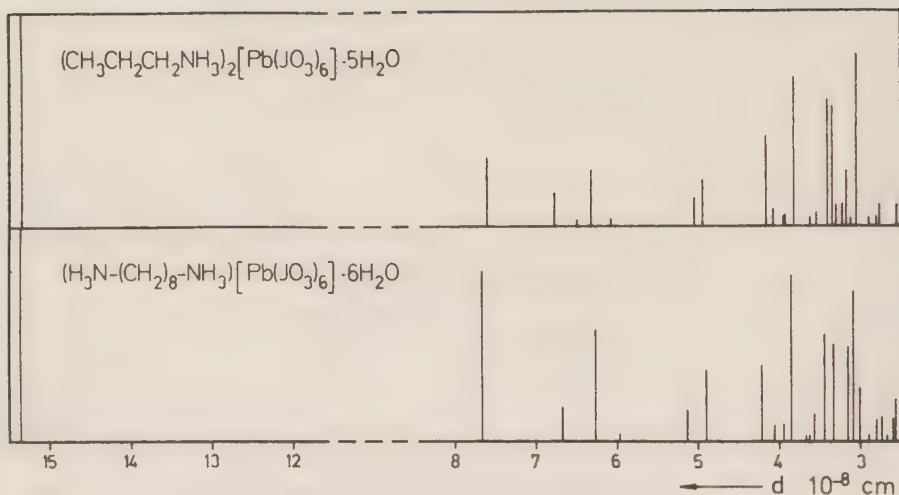


Abb. 25: Gegenüberstellung der Diffraktogramme von n-Propylammonium- und 1.8-Octandiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-hydrat

Ebenfalls unerwartet gute Übereinstimmung zeigen die Pulveraufnahmen der Salze des Formamidins und Guanidins mit den Aufnahmen der N-Methylethylen-diammonium-, 1.3-Propandiammonium- und 1.4-Butandiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrate (vgl. Abb. 19 und 22). Versuche zur Feststellung homöomorpher Mischbarkeit verliefen ergebnislos. Auch hier wurde der amorphe Zustand des primären Reaktionsgemisches nicht überwunden. Mischansätze mit Formamidin-Beteiligung unterlagen rascher, reduktiver Zersetzung.

Ein Vergleich der Diffraktogramme des $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, des $\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7) (exemplarisch für die triklin kristallisierenden $\text{Me}(\text{II})$ -hexajodatoplumbat(IV)-hexahydrate) und des $(\text{NH}_4)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$ (7) (stellvertretend für die monoklinen Alkalihexajodatoplumbate(IV)) beantwortet die eingangs aufgeworfene Frage nach kristallstrukturellen Analogien der genannten Verbindungsreihen (vgl. Abb. 26). Während das NH_4 -Salz kaum übereinstimmende Reflexe mit der Organoammoniumverbindung zeigt, lassen die ersteren trotz stark differierender Kationwirkvolumina auf bemerkenswerte Ähnlichkeiten ihrer Gitterstrukturen und somit zumindest auf Ho-

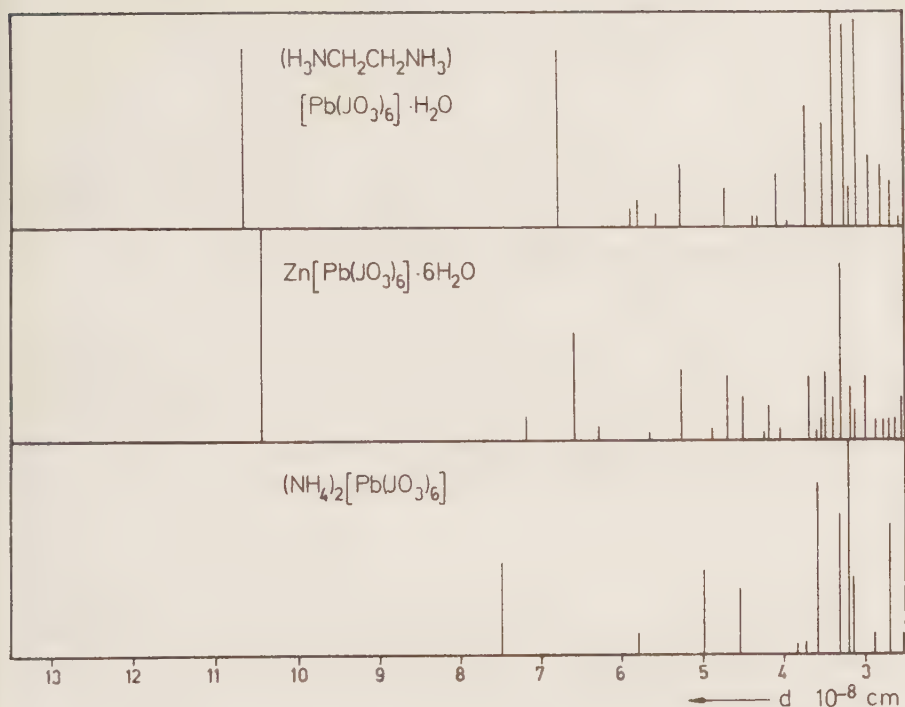
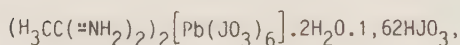


Abb. 26: Gegenüberstellung der Diffraktogramme von Ethylendiammoniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrat, Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat, Ammoniumhexajodatoplumbat(IV)

möotype schließen. Versuche zur Überprüfung homöomorpher Mischbarkeit schlugen fehl: Die Proben verharren bis zu ihrer Zersetzung monatelang in amorphem Zustand. Monoammoniumsalze und die Trihydrate der Diammoniumverbindungen weisen wechselnd entfernte Gemeinsamkeiten mit den Diffraktogrammen der $\text{Me(II)-hexajodatoplumbat(IV)-hexahydrate}$ auf, wenngleich auch hier kristallstrukturelle Verwandtschaften unverkennbar sind.

4.2. Einlagerungsmischsalze



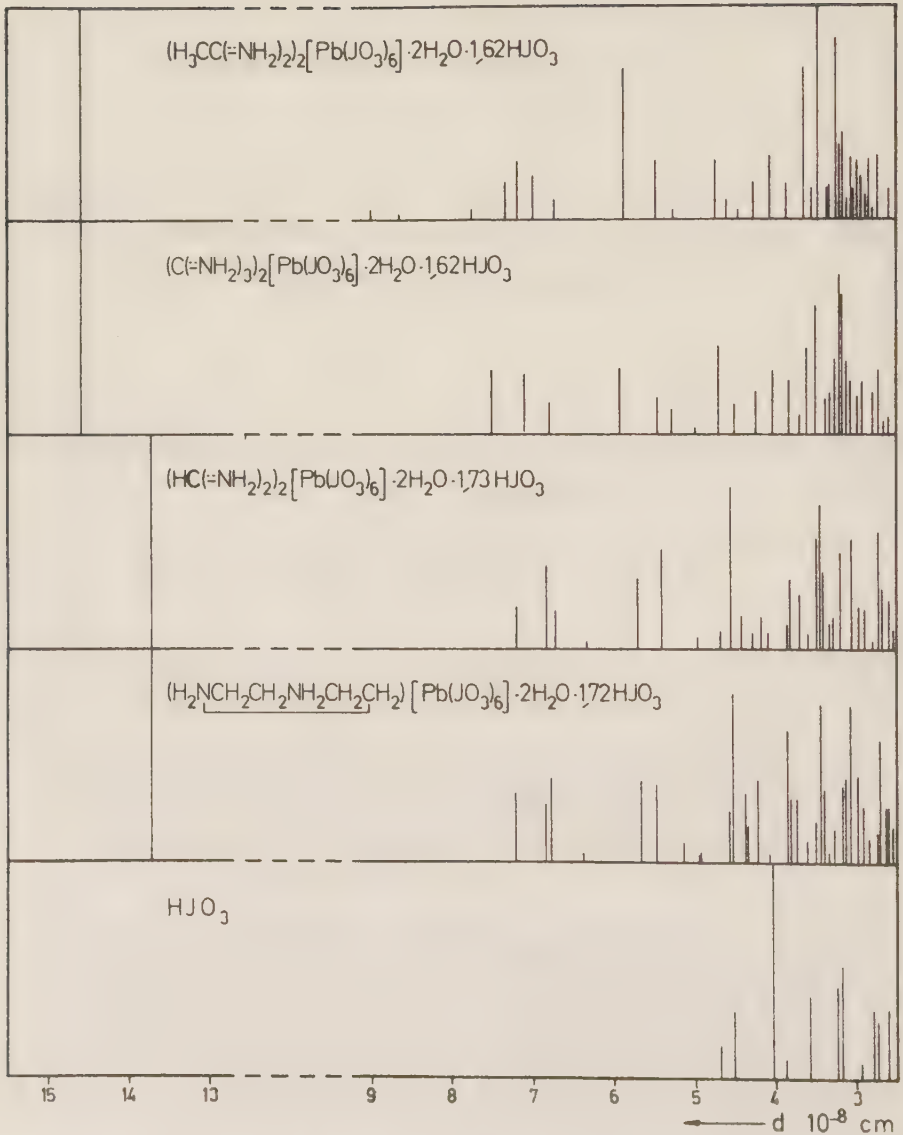
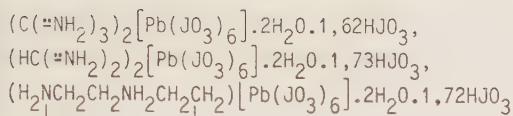


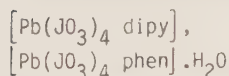
Abb. 27: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von mit Acetamidinium-, Guanidinium-, Formamidinium-, Piperaziniumhexajodatoplumbaten(IV) eng verwandten Einlagerungsmischsalzen in Gegenüberstellung zu Jodsäure



Die Diffraktogramme dieser Verbindungen sind in Abb. 27 dem der Jodsäure gegenübergestellt. Innerhalb weiter Fehlergrenzen lassen sich in allen Fällen die Beugungsreflexe der Jodsäure mit stark differierenden Intensitäten wiedererkennen. Die Mehrzahl weiterer Reflexe zeigt kaum Übereinstimmung mit den ausschließlich stöchiometrischen Hexajodatoplumbaten(IV) des Formamidins, Guanidins und Piperazins. Die Diagramme unterscheiden sich somit von denen, die sich aus Gemischen der Einzelkomponenten mit Jodsäure ergäben. Folglich sind die vorliegenden Verbindungen als Modifikationen der entsprechenden Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) mit aufgeweiteter Gitterstruktur zu deuten. Entstehende Hohlräume werden von HJO_3 -Molekeln, die für den Gitterzusammenhalt weitgehend bedeutungslos sein sollten, allein statistisch besetzt.

Die Reflexe der Acetamidinium-, Guanidinium- und Formamidiniumsalze zeigen geometrische Proportionalität. Die Verbindungen sind somit untereinander isotyp. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Reflexe des Piperazinium- und Formamidiniumsalzes. Die Kationen beider Substanzen unterscheiden sich in ihrer Geometrie erheblich voneinander (mesomeriebedingte Planarität des Formamidiniumions gegenüber den aplanaren Konformationen des Piperaziniumions). Die Wirkvolumina beider Ionen stehen im Verhältnis 1:2, womit der von den Kationen pro Formeleinheit beanspruchte Raum rechnerisch gleich ist (vgl. Kap. 10.2.). Beide Verbindungen sind aufgrund unterschiedlichen Formeltyps definitionsgemäß lediglich homöotyp. Versuche zur Überprüfung homöomorpher Mischbarkeit wurden ergebnislos abgebrochen: Die Reaktionsgemische unterlagen rascher Reduktion.

4.3. Jodatoblei(IV)-chelate



dipy = 2.2'-Dipyridyl,
phen = 1.10-Phenanthrolin

Die Diffraktogramme der Chelate zeigen erwartungsgemäß nur geringe Ähnlichkeit mit denen der untersuchten Verbindungsklasse (vgl. Abb. 28). Unterein-

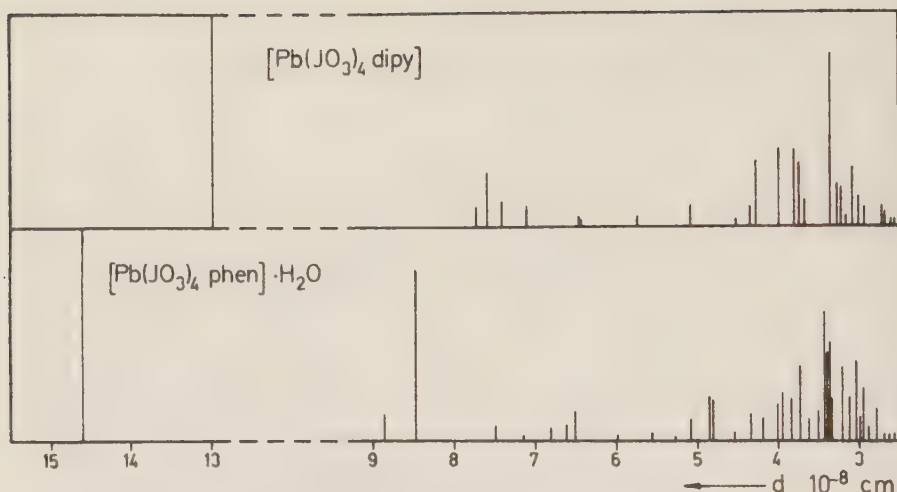


Abb. 28: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von Tetrajodato-2,2'-dipyridylblei(IV) und Tetrajodato-1,10-phenanthrolinblei(IV)-monohydrat

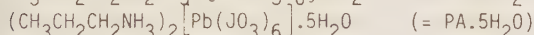
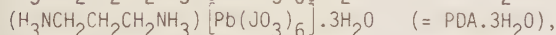
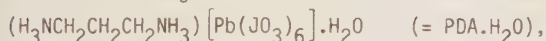
ander weisen die Reflexe beider Diagramme näherungsweise geometrische Proportionalität auf und deuten somit Isotypie an. Isomorphie im Wortsinn kann aufgrund der schlecht ausgebildeten Kristalle des Phenanthrolinprodukts nicht bewiesen werden.

5. Schwingungsspektren

5.1. Beschreibung der IR- und RAMANSpektren

Zusätzlich zu den thermoanalytischen und röntgenografischen Untersuchungen wurden schwingungsspektroskopische Messungen durchgeführt, um weitere Belege für die vermutet partiell stabilisierende Funktion des Hydratwassers im Kristallgitter der Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) zu erhalten. Das Auftreten der morphologisch unterschiedlichen, thermisch jedoch annähernd gleichstabilen Mono- und Trihydrate der N-Methylethylendiammonium-, 1,3-Pro-pandiammonium- und 1,4-Butandiammoniumverbindungen sollte in diesem Zusammenhang gedeutet werden können.

In den Abbildungen 29-30 sind die IR- und RAMANSpektren von



exemplarisch gegenübergestellt. Bei gleicher bzw. ähnlicher Kationenstruktur verfügen alle drei Verbindungen zumindest über eine ohne Gitterzerfall thermisch nicht abspaltbare Wassermolekel pro Formeleinheit. Die Spektren sollten sich kaum unterscheiden, wenn die Wasser der drei Salze in Bezug auf Bindungsart, -festigkeit und Bindungspartner im Gitterverband einander identisch wären. Deutliche Abweichungen in den Bandenlagen würden somit ausschließlich auf unterschiedlich geknüpfte Wasserstoffbrücken schließen lassen.

Zu erwarten sind Schwingungen der Gruppen NH_3^+ , CH_2 , $\text{C}-\text{N}^+$, $\text{C}-\text{C}$, JO_3^- , des Kristallwassers und der Bleiatome mit den sie umgebenden Sauerstoffatomen. H-Brücken sollten sich durch veränderte Bandenlagen der Donor-/Akzeptorgruppen zu erkennen geben: Frequenzerniedrigung der OH^- , N^+-H - und $\text{J}-\text{O}^-$ - Valenzschwingungen, Frequenzerhöhung entsprechender Deformationsschwingungen, Auftreten von Brückenvalenz- und Brückendeformationsschwingungsbanden.

Die den Spektren entnommenen Bandenlagen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Für eine Zuordnung wurden sie den folgenden Literaturwerten gegenübergestellt (Erläuterungen der Abkürzungen siehe Legende Tabelle 4).

Die der Bandenzuordnung zugrunde liegenden Literaturwerte:

ν_{OH}	:	$3500-3100 \text{ cm}^{-1}$	(m/b), ¹⁾	(34)
δ_{OH}	:	$1640-1615 \text{ cm}^{-1}$	(w), ¹⁾	(34, 35)
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	:	$1000-500 \text{ cm}^{-1}$	(m), (IR/RA), ³⁾	(34)

1) H_2O in Salzhydraten

2) Librationsschwingungen ("hindered rotation") von H_2O -Molekeln

3) Salzhydrate zeigen statt der breiten Librationsschwingungsbanden des flüssigen Wassers (36) eine Vielzahl wechselnd scharfer Linien im angegebenen Bereich.

ν_{N^+H}	: 3230-2500 cm^{-1} (m/b), ¹⁾ (37)
	2150-1950 cm^{-1} , 1850-1750 cm^{-1} , 1720-1580 cm^{-1} , ²⁾ (38)
δ_{as, N^+H}	: 1650-1540 cm^{-1} (m), ¹⁾ (39)
δ_{s, N^+H}	: 1560-1500 cm^{-1} (w), ¹⁾ (39)
ρ_{N^+H}	: 1050-960 cm^{-1} (m/s), 900-860 cm^{-1} (m), ¹⁾ (37)
ν_{C-H} (Alkane)	: 2970-2800 cm^{-1} (s), (35,39,40,41)
δ_{C-H} (Alkane)	: 1480-1300 cm^{-1} (s-w), (40,41)
ρ_{C-H} (Alkane)	: 745-715 cm^{-1} (w), (IR), (35,39)
ν_{C-C}	: 1200-790 cm^{-1} (w), (39,40)
δ_{C-C}	: 550-420 cm^{-1} (w), (IR), (39)
	334-234 cm^{-1} , (RA), (42)
ν_{C-N^+}	: 965-905 cm^{-1} (s/m), ³⁾ (43)
δ_{C-N^+}	: 452-448 cm^{-1} (w), (IR/RA ?), ³⁾ (43)
$\nu_{as, -JO_2}$	: 808-757 cm^{-1} (m-s), (IR/RA), ⁴⁾ (44)
$\nu_{s, -JO_2}$	: 758-719 cm^{-1} (s), (IR/RA), ⁴⁾ (44)
ν_{O-J}	: 697-630 cm^{-1} (s), (IR/RA), ⁴⁾ (44)
$\nu_{Me(IV)-O}$	: 480-420 cm^{-1} (m), (IR/RA), ⁴⁾ (44)
$\delta_{s, [Pb(JO_3)_6]^{2-}}$	: 359-349 cm^{-1} , (IR/RA), (10a)
$\delta_{as, [Pb(JO_3)_6]^{2-}}$	: 332-331 cm^{-1} , (IR/RA), (10a)
$\nu_{H-Brücke}$	: 250-100 cm^{-1} (w), (IR/RA), (45)
	180-130 cm^{-1} (w), (IR/RA), ⁵⁾ (46)
	175-167 cm^{-1} (w), (IR/RA), ⁶⁾ (36)
$\delta_{H-Brücke}$	: 150-30 cm^{-1} (w), (IR/RA), (45)
	96-60 cm^{-1} (w), (IR/RA), ⁵⁾ (46)
Gitter-schwingungen	: 200 cm^{-1} (s/b), (IR/RA), (34,47)

1) In n-Alkylammoniumhalogeniden

2) Breite, meist schwache Kombinationsschwingungsbanden, - häufig, jedoch nicht immer zu beobachten

3) In Tetraalkylammoniumhalogeniden

4) In Me_2^I -hexajodatometallaten(IV)

5) In tert.-Alkylammoniumsalzen

6) In Ammoniumhexahalogenidometallaten(IV)

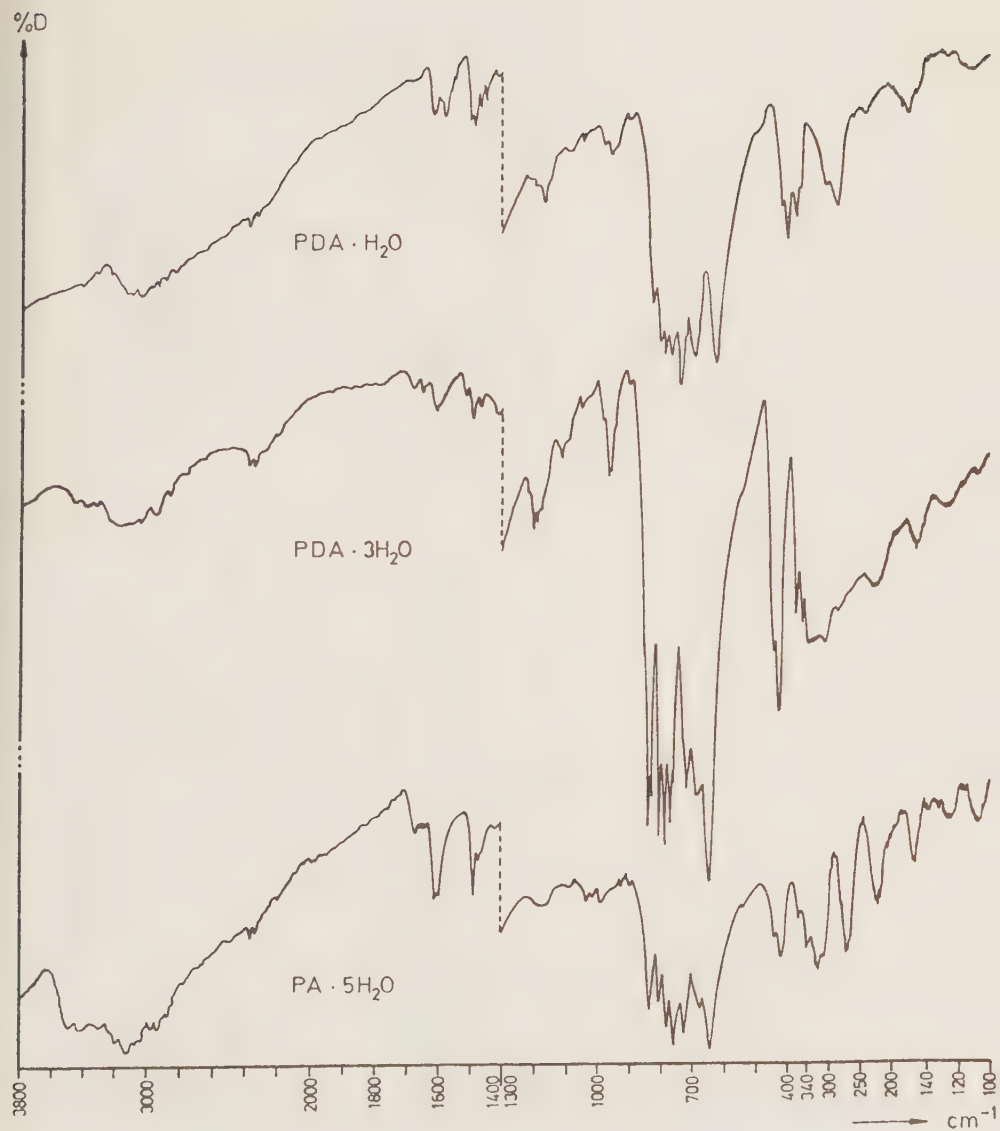


Abb. 29: IR-Spektren von $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (= PDA · H₂O),
 $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (= PDA · 3H₂O),
 $(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (= PA · 5H₂O).

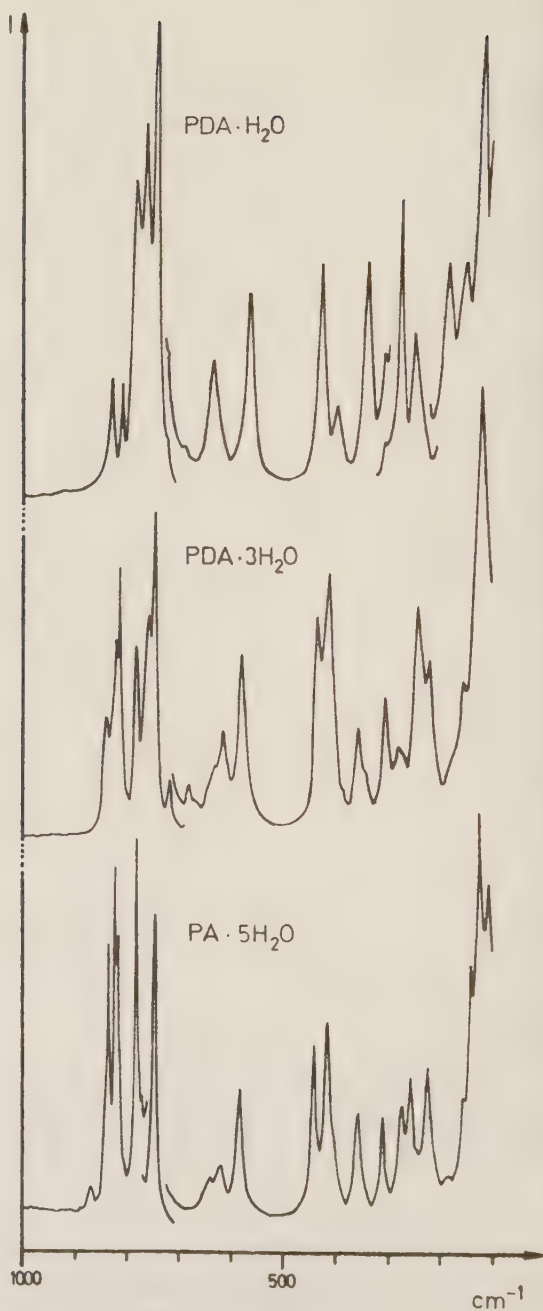
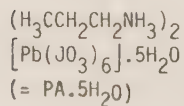
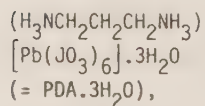
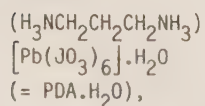


Abb. 30:

RAMANSpektren von



PDA·H ₂ O		PDA·3H ₂ O		PA·5H ₂ O	
IR	RA	IR	RA	IR	RA
{ 3405 w/b 3315 w/b 3215 w/b 3140 s/b 3095 s/b 3040 s/b 3015 s/b 2975 w 2945 m 2885 m 2835 w/b ↓		{ 3425 w/b 3355 w/b 3315 w/b 3170 s/b 3050 s/b 2970 w/b 2940 w 2880 w 2840 w ↓		{ 3510 s/b 3445 s/b 3325 s/b 3210 s/b 3130 s/b 3070 s/b 3040 s/b 3025 s/b 2970 s/b 2940 s/b 2880 w/b 2840 w/b ↓	
	1750 w/b 1675 w/b		1750 w/b 1672 w/b		1750 w/b 1671 m/b 1652 w/b 1647 w/b 1642 w/b 1613 s 1598 s
	1619 s		1639 m		1488 s
	1586 s/b		1600 s/b		1470 m
	1502 m		1508 w		1460 w/sh
	1488 s		1489 s		1416 w/b
	1465 m		1465 m/b		1190 w
	1455 m		1407 w/b		1170 w
	1409 w/b		1195 m		1160 w
	1195 w/sh		1170 m		1088 w/b
	1170 m		1160 w/sh		1028 w
	1087 w/b		1102 w/b		1010 w
1038 w/b	1083 w/sh	980 w/sh			
978 w	1035 w				
954 m/b	977 w/sh				
920 w/sh	958 s				
890 w/b	950 s	920 w/b			
	920 w/sh	892 w			
	890 w				
	842 s/sh	870 (0.6)			
	834 s	836 (5)			
830 s	825 w	831 s			
	819 s	821 w/sh			
815 w/sh	800 s	824 (6)			
801 s		818 (5)			
792 s	786 w/sh	802 s			
	780 s				
774 s/b	762 s	783 (7)			
	751 m	778 s			
743 s		771 (2)			
		752 s			
		749 (10)			

PDA·H ₂ O		PDA·3H ₂ O		PA·5H ₂ O	
IR	RA	IR	RA	IR	RA
725 w/sh	723 (1)	725 w/sh	721 (2)	721 s	
698 s/b	687 (0.1)	713 s			
		672 m/b	687 (0.1)	672 m/b	
635 vs/b	635 (1)	642 vs	637 (1)	641 vs	643 (0.8)
			620 (2)		622 (0.1)
	564 (2)		583 (3)		583 (2)
491 w/sh		530 w/sh		534 w/sh	
418 s	428 (2)	437 s	442 (4)	439 s	442 (3)
398 vs	398 (0.5)	419 vs	419 (5)	418 vs	417 (4)
372 s					
352 s/sh		363 s	364 (2)	364 s	359 (2)
	340 (2)	353 m			
		342 s		340 s	
		325 w/sh		320 vs	
303 s/b	308 (1)	311 s/b	312 (2)	308 s	311 (2)
285 vs/b	277 (6)	289 m/b	288 (1)	272 vs	275 (2)
260 w		265 w/sh		262 vs	258 (3)
255 w	251 (3)		250 (4)		
238 m/b		229 m/b	228 (3)	226 vs	225 (3)
				222 vs	
				217 vs	
169 s	187 (2)		190 sh		187 (0.8)
151 m	155 (2)	163 s	164 (3)	161 s	157 (2)
				142 w	144 (5)
				139 w	
129 w		129 m/b		133 w	128 (8)
		125 m/b		125 s/b	
109 m/b	120 (4)	107 m/sh	105 sh	106 s/b	109 (6)

Tabelle 4 Wellenzahlen der IR- und RAMANbanden cm⁻¹. (Die relativen Intensitäten der RAMANbanden sind jeweils in Klammern gesetzt und beziehen sich auf der stärksten Peak, dessen Intensität gleich 10 beträgt. Für die IR-Banden gelten die Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = wenig, b = breit, sh = Schulter. In geschwungene Klammern gesetzte Werte bedeuten Bandenkumulation, Intensität variierend.

Erwartungsgemäß zeigen alle drei Spektren Bandenverschiebungen, die auf intensive H-Brückenbeteiligung an den Gitterstrukturen schließen lassen:

Frequenzerniedrigung von ν_{OH} und ν_{NH} gegenüber schwach oder unverbrückten Verbindungen, leichte Erhöhung der δ_{OH^-} und δ_{NH^-} -Bandenlagen im Gebiet um $1670-1580\text{ cm}^{-1}$ gegenüber Salzhydraten und n-Alkyldiammoniumhalogeniden,

im Vergleich zu Zn-, Mg-, Li-hexajodatoplumbat(IV)-hydraten (10a) Frequenzerhöhung von $\delta_{[Pb(JO_3)_6]^{2-}}$ im Bereich $400-340\text{ cm}^{-1}$, breite Banden um 165 cm^{-1} , die vorbehaltlich weiterer Überprüfung als H-Brückenvalenzschwingungen zu deuten sind.

Die sinngemäße Frequenzerniedrigung von ν_{J-O} kann aufgrund der Bandenvielfalt im Gebiet um $1000-500\text{ cm}^{-1}$ nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Deuterierung der NH-Gruppen oder des Kristallwassers sollten entsprechende Zuordnungen zu einem späteren Zeitpunkt ermöglichen. Die Spektren zeigen sehr gute Übereinstimmung in Bereichen, in denen lediglich Schwingungen von Atomgruppen zu registrieren sind, die sich an H-Brücken nicht beteiligen ($1500-1000\text{ cm}^{-1}$). Stärkere Abweichungen der Bandenlagen sollten somit allein auf unterschiedliche H-Brückenbindungen zurückzuführen sein.

Schwingungen, die zugeordnet werden konnten und relativ zueinander Frequenzverschiebungen aufweisen, sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Gleiche Bandenlagen der ν_{OH^-} und δ_{OH^-} -Absorptionen weisen auf identisch gebundene Wassermolekeln hin. $PA.5H_2O$ zeigt zusätzlich breite Banden um 3500 cm^{-1} und 1645 cm^{-1} . Sie sind auf weitere, weniger fest gebundene Kristallwasseranteile zurückzuführen. Die Ergebnisse der Thermoanalyse stehen hiermit im Einklang. ν_{NH} -Schwingungen werden durch ν_{OH} und ν_{CH} überlagert, - entsprechende Banden sind zumindest oberhalb 2800 cm^{-1} nicht eindeutig zuzuordnen. Breite δ_{NH^-} -Deformationsschwingungsbanden lassen differenziert assoziierte H-Atome der NH-Gruppen vermuten. Bandenlagen der δ_{Jodat} -Schwingungen sind in der Reihenfolge $PA.5H_2O - PDA.3H_2O - PDA.H_2O$ steigend zu größeren Wellenzahlen hin verschoben, was auf partiell zunehmende Wechselwirkung zwischen Jodatgruppen und H-Atomen der Brückendonoren hinweist. Die hieraus resultierende, notwendige Unterscheidung

Schwingungs- art	Wellenzahlen der IR- und RAMANbanden cm^{-1}		
	PDA·H ₂ O	PDA·3H ₂ O	PA·5H ₂ O
ν_{OH}	3405	3425	3510
$\nu_{\text{NH}} / \nu_{\text{OH}}$ x)	3215	3170	3210
δ_{OH}	1675	1672	1671, 1652 1647 1642
$\delta_{\text{s,NH}}$	1619	1639	1613
$\delta_{\text{as,NH}}$	1586	1600	1598
$\delta_{\text{s}}, [\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]^{2-}$	398 (IR/RA) 372 (IR)	363 (IR) 364 (RA)	364 (IR) 359 (RA)
$\delta_{\text{as}}, [\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]^{2-}$	352 (IR) 340 (RA)	353, 342 (IR)	340 (IR)
$\nu_{\text{H-Brücke}}$	169 (IR) 155 (RA)	163 (IR) 164 (RA)	161 (IR) 157 (RA)

x) Schwingungsüberlagerung, - ν_{OH} und ν_{NH} nicht unterscheidbar

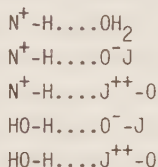
Tabelle 5 Zugeordnete, durch H-Brücken beeinflusste Bandenlagen von PDA·H₂O, PDA·3H₂O und PA·5H₂O

zwischen stark, mäßig und nicht verbrückten Jodatgruppen könnte die Vielzahl der sich anschließenden, langwelligeren Absorptionen zwischen 325-217 cm^{-1} begründen. Bandenlagen mit geringeren Aufspaltungen werden in diesem Bereich auch bei den IR- und RAMANSpektren der Zn- und Mg-hexajodatoplumbat(IV)-hydrate registriert (10a).

Eine rückläufig orientierte Bandenverschiebung nach höheren Frequenzen im $\nu_{\text{NH}} / \nu_{\text{OH}}$ -Bereich, die wegen des ausschließlichen Vorliegens inter-"molekularer" H-Brücken bei einer mit abnehmender Probenkonzentration durchgeführten Spektrenanfertigung zu erwarten ist, konnte nicht mit Sicherheit beobachtet werden.

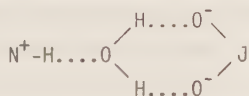
5.2. Diskussion der Banden

Für die vorliegenden Verbindungen sind aufgrund ihrer Donor-/Akzeptorgruppen fünf unterschiedliche H-Brückensysteme formulierbar, wobei aus sterischen Gründen ungleiche Gewichtung anzunehmen ist:



Ihre jeweiligen Bindungsenergien sollten voneinander abweichen. Vorbehaltlich zunächst nicht zuzuordnender Gitter- und Kombinationsschwingungen könnten somit Absorptionen unterhalb 150 cm^{-1} als Valenzschwingungen weiterer H-Brücken gedeutet werden.

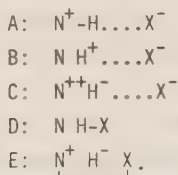
Die thermoanalytischen Untersuchungen beweisen, daß bei allen Monoammoniumsalzen, mit Ausnahme der Guanyliumharnstoffverbindung, Kristallwasser bis zur Stufe des Dihydrats ohne wesentliche Substanzzerersetzung thermisch abspaltbar ist. Die Diammoniumsalze des n-Heptans und n-Octans zeigen gleiches Verhalten. Die verbleibenden, stärker assoziierten zwei Wasser haben mutmaßlich Anteil am Zusammenhalt des Kristallgitters. Ihre Funktion kann sinnvoll durch die Annahme gedeutet werden, daß zwischen jeder NH_3^+ -Gruppe und den beiden endständigen Sauerstoffatomen einer Jodatgruppe jeweils eine Wassermolekel unter Ausbildung von



-Brücken plaziert ist. Ausschließlich zwischen H_2O und JO_3 geknüpfte Brücken verfügen, wie am Beispiel des $\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gezeigt werden konnte (10a), über geringere Bindungskräfte. Diese Wasser lassen sich ohne deutliche Gitterveränderungen thermisch abbauen (9). Demzufolge sollten beim $\text{PA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3 Molekeln Kristallwasser pro Formeleinheit über $\text{J}-\text{O}^- \dots \text{H}-\text{O}-\text{H} \dots \text{O}^--\text{J}$ -Brücken gebunden sein. ν_{OH} -Absorptionen $> 3400 \text{ cm}^{-1}$ bis 3600 cm^{-1} bestätigen, daß diese Wasser ausschließlich Protonendonorfunktionen besitzen (45). Für die beiden restlichen Wasser sind, wie

auch für das Kristallwasser des $\text{PDA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{N}^+ \text{--} \text{H} \dots \text{O} (\text{H} \dots \text{O}^-)_2 \text{J}$ -Brücken anzunehmen. Analoges sollte auch für $\text{PDA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gelten, wobei die Funktion des dritten Wassers nicht hinreichend erklärt werden kann. Vermutlich ist es einer der beiden NH_3^+ -Gruppen unter Ausbildung eines gleichsinnigen Brückensystems zusätzlich beigeordnet. Die Existenz nur eines Wassers läßt beim $\text{PDA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ für eine der beiden NH_3^+ -Gruppen besonders flexible $\text{N}^+ \text{--} \text{H} \dots \text{O}^- \text{--} \text{J}$ - oder $\text{N}^+ \text{--} \text{H} \dots \text{J}^{++} \text{--} \text{O}$ -Brücken zu. Nach SCHUSTER (48,49) wirkt sich die Orientierung der an H-Brücken beteiligten Strukturgruppen mittelbar auf die Brückenbindungsstabilität aus. Seine Berechnungen ergaben, daß die Zahl der vom Akzeptoratom ausgehenden σ -Bindungen das stereochemische Verhalten der H-Brücken maßgeblich bestimmt. Danach sind jene H-Brücken am flexibelsten, deren Akzeptoratom, wie im Falle $\text{NH} \dots \text{O} \text{--} \text{J}$, lediglich über eine σ -Bindung verfügen.

TSUBOMURA (50) und andere schreiben H-Brückenbindungen aufgrund wellenmechanischer Betrachtungen ionischen wie auch kovalenten Charakter zu. Für $\text{N}^+ \text{--} \text{H} \dots \text{X}^-$ -Brücken können folgende Resonanzstrukturen formuliert werden (51): (X^- = anionischer Brückenakzeptor)



Struktur A besitzt mit Sicherheit den größten Brückenbindungsenergieanteil und sollte mit den zwei in Opposition stehenden Ladungen über stärkere Bindungskräfte verfügen als ungeladene Brückensysteme. Die Strukturen A,B,C sind rein elektrostatischer Natur. D und E stellen Charge-transfer- (CT-)Anteile dar ¹⁾. Sie sind bei größeren Bindungsabständen unmaßgeblich. Bei Abstandsverringerung, z.B. während einer Streckschwingung, wächst ihre Bedeutung jedoch sprunghaft. CT-bedingte Delokalisierungseffekte geben sich je nach Intensität der Wechselwirkung durch partiell veränderte Bandenlagen in Schwingungs- und Elektronenspektren zu

¹⁾ Nach einer von MULLIKEN (52) entwickelten, jedoch umstrittenen Theorie können H-Brückensysteme als Spezialfall von Charge-transfer-Komplexen betrachtet werden.

erkennen (Übersichten s. (53,54,55)). Farbvertiefungen der Substanzen werden in diesem Zusammenhang häufig beobachtet.

In Anlehnung dessen könnten für $N^+-H...O^--J$ -Brücken des $PDA.H_2O$ erhöhte CT-Anteile postuliert werden, da die gegenüber dem $PDA.3H_2O$ zu beobachtende Bandenverschiebung und -neuorientierung im langwelligen Spektrenbereich allein durch die Kristallwasserdifferenz nicht erklärt werden kann. Die Farbvertiefung der Kristallisate von weißlich-gelb ($PDA.3H_2O$) nach orange ($PDA.H_2O$) würde diese Interpretation bekräftigen.

Der Nachweis spezifischer CT-Absorptionsbanden gelang bei H-Brückensystemen bisher nur in wenigen Fällen (56). In Ermangelung weiterer Analogien muß die Ausdeutung der $PDA.H_2O$ -Spektren in niederen Frequenzbereichen vorerst unbestätigt bleiben.

Zusätzlich zu den IR- und RAMANSpektren wurden UV-/VIS-Festkörperspektren zwischen 250 und 780 nm von $PDA.3H_2O$ und $PDA.H_2O$ angefertigt, die sich jedoch einer detaillierten Auswertung entzogen, da sie lediglich parallel verschobene Absorptionskanten aufwiesen.

IR- und RAMANSpektren weiterer Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) lassen sich analog zu den beschriebenen interpretieren. In ihren durch H-Brücken beeinflussten Bandenlagen ähneln sie weitgehend den Spektren der drei diskutierten Salze.

Die in diesem Kapitel vorgestellten IR-Spektren wurden auf Infrarotspektrometern der Firma BECKMANN (IR 11/12, IR 12) gefertigt. Der Meßbereich umfaßte die Wellenzahlen $100-3800\text{ cm}^{-1}$ mit den Einzelbereichen $100-340\text{ cm}^{-1}$ (Suspensionen mit Nujol zwischen Polyethylenplatten), $340-1300\text{ cm}^{-1}$ (Nujol, KBr-Platten) und $1400-3800\text{ cm}^{-1}$ (Poly-(chlortrifluorethylen)-öl, KBr-Platten). Die RAMANSpektren wurden im Bereich von $100-1000\text{ cm}^{-1}$ auf einem Gerät der Firma CARRY INSTRUMENTS (Modell 82) aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Kryptonlaser ($\lambda = 647,1\text{ nm}$), die Leistung an der Probe betrug 110 mW.

6. Eigenschaften der Verbindungen

Allgemeines. Alle dargestellten Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) sind kristallin und wurden in Form von Hydraten erhalten. Ihre Färbigkeit wird vom komplexen Anion bestimmt. Als Ursache für die bei den Monohydraten zu beobachtende Farbvertiefung werden Charge-transfer-Wechselwirkungen vermutet.

Thermisches Verhalten. Keine der Verbindungen läßt sich ohne Zersetzung vollständig entwässern. Zwischen 90 und 130 °C beginnt der Zerfall in J_2 , O_2 , PbO_2 und Aminfragmente.

Verhalten gegen Wasser und Basen. Wasser zersetzt die Verbindungen merklich fortschreitend. Durch Basen werden sie spontan hydrolysiert. Hier wie dort scheidet sich $PbO_2 \cdot aq$ ab, oder es bilden sich bei höherer OH^- -Konzentration lösliche Hydroxoplumbate.

Verhalten gegen Säuren. Halogenwasserstoffsäuren werden unter Halogenentwicklung oxidiert. In kalter, mindestens 30%iger HNO_3 , H_2SO_4 oder Essigsäure sind die Verbindungen unlöslich. Erhitzen oder Verringerung des Säureanteils führt zur Zersetzung, wobei sich $PbO_2 \cdot aq$ abscheidet. Amorphe, wenig gealterte Niederschläge lassen sich durch größere Mengen 40%iger Essigsäure peptisieren.

Verhalten gegen organische Lösemittel. Trotz wechselnder Anteile lipophiler Gruppen sind zumindest die auskristallisierten Verbindungen in polaren und unpolaren organischen Flüssigkeiten praktisch unlöslich. Erhitzen der Suspensionen führt in der Regel zu Substanzzersetzungen.

Licht- und Wärmebeständigkeit. Alle Verbindungen sind erheblich wärme- und mäßig lichtempfindlich. Bei Raumtemperatur und unter Lichteinwirkung belassene Salze zersetzen sich nach Wochen zunehmend unter Braunfärbung (PbO_2) und Jodabspaltung. Größere Stabilität besitzt das Guanidiniumhexajodatoplumbat(IV)-trihydrat, das unter diesen Bedingungen erst nach mehr als sieben Monaten oberflächliche Zersetzungserscheinungen zeigte. Vor Lichteinwirkung geschützte, bei +5 °C gelagerte Substanzen sind praktisch unbegrenzt haltbar.

7. Diskussion der Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse stützen die eingangs geäußerte Vermutung, daß zwischen Kristallisationsneigung der Proben und Raumbeanspruchung der Ammoniumionen unter Berücksichtigung ihrer Geometrie und Atomgruppenanordnung ein direkter Zusammenhang besteht. Bestätigungen ergeben sich aus der Gegenüberstellung folgender Beobachtungen:

Von den Monoaminen neigen lediglich primäre Amine zur Komplexsalzbildung. Diamine bilden Salze, wenn beide NH-Gruppen unsubstituiert vorliegen, höchstens jedoch eine einfach substituiert ist. (Ausnahme: Piperazin)

Offenkettige Amine bilden nur dann Salze, wenn die NH-Gruppen endständig angeordnet sind. (Ausnahme: tert.-Butylamin)

Zunehmende C-C -Kettenverlängerung verzögert das Kristallwachstum. Kettenverzweigungen verhindern die Kristallisation.

Die Kristallisation unterbleibt, wenn die Wirkvolumina der Amine bestimmte Grenzwerte überschreiten.

Unverzweigte drei- und vierwertige Amine neigen nur dann zur Salzbildung, wenn sie zumindest eine Ethylendiamingruppierung (durch zwei CH_2 -Gruppen getrennte Aminstickstoffzentren) im Molekül aufweisen. (Beispiel: Diethylentriamin und Triethylentetramin gegenüber Dipropylentriamin)

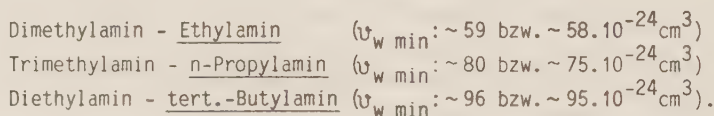
Die bei protonierten drei- und vierwertigen Aminen über den Ladungsausgleich hinaus vorhandenen, überzähligen positiven Ladungen werden im Kristallgitter stark bevorzugt durch das planare Nitration kompensiert.

Von den heteroalicyclischen Aminen bildet allein das stereoisomeriebegünstigte Piperazin Salze.

Monohydrate, die sämtlich geringere Netzebenenabstände auf-

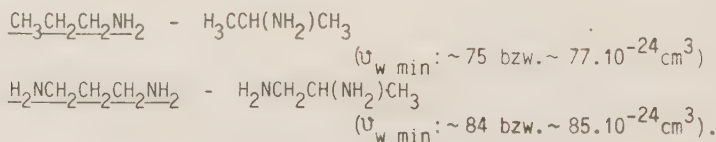
weisen, entstehen nur bei Einsatz mehrwertiger Amine. Sind hier NH-Zentren durch mehr als 6 CH₂-Gruppen voneinander getrennt, bilden sich Hexahydrate.

Wie die schwingungsspektroskopischen Messungen beweisen, wird der Gitterzusammenhalt neben den elektrostatischen Kräften erheblich von Wasserstoffbrückenbindungen unterstützt. Die röntgenografischen Untersuchungen belegen eine überwiegend große Ähnlichkeit der Kristallgitter sämtlicher Verbindungen. H-Brücken gleicher, wesentlicher Funktion sind somit bei allen Salzen anzunehmen. Protonierte, primäre Aminogruppen können, entsprechend der Anzahl ihrer H-Atome, maximal drei H-Brücken ausbilden. Da im Gitterverband Akzeptoratome überwiegen, sollte die höchste Brückenanzahl pro NH-Gruppe realisiert werden, sofern keine sterischen Hinderungen auftreten. Von folgenden Isomerenpaaren, die sich in ihren chemischen Eigenschaften und ihren Wirkvoluminawerten nur wenig voneinander unterscheiden, neigen allein die Amine zur Kristallisation, die über primäre NH-Gruppen verfügen:



Offenbar ist für die Bildung von Monoammoniumsalzen die Knüpfung dreier H-Brücken pro Stickstoffzentrum Voraussetzung.

Weitere Bedingung für eine Salzbildung sind endständig angeordnete NH-Gruppen, wie das Beispiel folgender Isomerenpaare zeigt:



Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) ließen sich hier lediglich vom n-Propylamin und 1.3-Diaminopropan darstellen, deren Moleküle unverzweigt-kettenförmige Struktur besitzen. Demgegenüber steht die eher radial orientierte Molekelgestalt des Isopropylamins und 1.2-Diaminopropane. Die Einlagerung

ihrer Ionen in das Gittergerüst würde eine zusätzliche Gitteraufweitung voraussetzen, die den Zusammenhalt der Bausteine überkritisch destabilisiert. Vermutlich wird die Knüpfung notwendiger, stärkerer H-Brückenbindungen durch sterisch ungünstige Donor-/Akzeptorplatzierung eingeschränkt. n- und tert.-Butylamin stellen in ihrer Kristallisationsneigung Ausnahmen dar, die sich einer Deutung vorerst entziehen. Mit $v_{w \min} \sim 93-95 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ verfügen beide Basen bei unterschiedlicher Molekelstruktur über annähernd gleiche Wirkvolumina. Dem linear-kettenförmigen Aufbau des n-Butylamins steht die sphäroidische Symmetrie des tertiären Amins gegenüber, von dem trotz mittelständiger NH-Gruppe ein Hexajodatoplumbat(IV)-hydrat isoliert werden konnte. Die beim n-Butylamin vorrangig zu erwartende Salzbildung blieb aus.

Wie das Beispiel der Sequenz Methyl-, Ethyl- und n-Propylamin erkennen läßt, verzögert sich das Kristallwachstum mit zunehmender Kettenlänge der Kationen. Eine durch C-Substitution bedingte Abweichung von der linearen Kationenstruktur mindert auch bei mittleren Wirkvolumina die Neigung zur Salzbildung oder unterdrückt sie vollständig:

1.3-Diaminoneopentan ($v_{w \min} : \sim 126 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$), keine Salzbildung,

1.7-Diaminoheptan ($v_{w \min} : \sim 159 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$), Salzbildung.

Das Kristallwachstum wird somit primär von der äquatorialen, sekundär von der axialen Raumbeanspruchung der Kationen maßgeblich beeinflusst. Sie ist mitverantwortlich für Hemmungen der Diffusion und der dem Übertritt auf die Kristalloberfläche vorangehende Vororientierung der Teilchen in eine für das Gitter günstige geometrische Position. Der bevorzugte Einbau linearkettiger Kationen läßt auf die Anwesenheit kanalartiger Hohlräume im Anionengitter schließen.

Die Kristallisation unterbleibt gänzlich, wenn die Summe der Wirkvolumina der zum Ladungsausgleich erforderlichen Kationen den Grenzwert von $v_{w \min} \sim 190 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ überschreitet:

Guanyl-
harnstoff ($v_{w \min} : \sim 94 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) — kristallines Hexajodatoplumbat(IV)

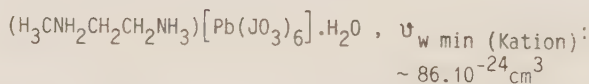
tert.- Butylamin	$(v_{w \min}: \sim 95.10^{-24} \text{ cm}^3)$	—	kristallines Hexa- jodatoplumbat(IV)
Triethylen- tetramin	$(v_{w \min}: \sim 165.10^{-24} \text{ cm}^3)$	—	"
1.8-Di- aminoctan	$(v_{w \min}: \sim 177.10^{-24} \text{ cm}^3)$	—	"
Neopentyl- amin	$(v_{w \min}: \sim 111.10^{-24} \text{ cm}^3)$	—	keine Salzbildung
tert.- Amylamin	$(v_{w \min}: \sim 111.10^{-24} \text{ cm}^3)$	—	"
1.9-Di- aminononan	$(v_{w \min}: \sim 195.10^{-24} \text{ cm}^3)$	—	"

Der Raum, der den Kationen u n d den H_2O -Molekeln pro Formeleinheit im Gitter maximal zur Verfügung steht, läßt sich für alle untersuchten Verbindungen aus dem 1.8-Diammoniumhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat durch Addition der Wirkvolumina Kation/Kristallwasser ableiten:

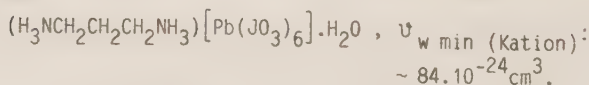
$$\begin{aligned} v_{w \min} (1.8\text{-Diaminoctan}) &: \sim 177.10^{-24} \text{ cm}^3, \\ v_{w \min} (6 \text{ H}_2\text{O}) &: \sim 108.10^{-24} \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Er ergibt sich zu $v_{w \min} \sim 285.10^{-24} \text{ cm}^3$. Raumbeanspruchungen über diesen Wert hinaus verhindern die Kristallisation oder verzögern sie derart, daß die ohnehin parallelgehenden Redoxprozesse nahezu allein die Zusammensetzung des Endprodukts bestimmen.

Salze identischen Kristallwassergehalts, deren Kationen annähernd gleiche geometrische Struktur und ähnliche Wirkvoluminawerte aufweisen, zeigen erwartungsgemäß gute Übereinstimmung in den Röntgendiffraktometeraufnahmen, z.B.:



und



Abweichungen ergeben sich unter sonst analogen Bedingungen bei Kationen

hierfür angegebenen Molekül¹⁾daten errechnet sich ein N...N-Abstand von $3,013 \cdot 10^{-8}$ cm. Es ist zu vermuten, daß dieser Wert näherungsweise den Abständen von definiert ausgerichteten Sauerstoffatomen der Jodatgruppen im Gitter (H-Brückenakzeptoren) entspricht und die Ausbildung von gitterverfestigenden N-H...O-J -Brücken erlaubt. Für eine lediglich approximative Übereinstimmung der N...N/JO...OJ-Abstände spricht die Einlagerung einer Molekel Kristallwasser pro Formeleinheit, das als Zentrum eines hinreichend starken N-H...O(H...O)₂J -Brückensystems fungieren und geringere, vom Optimum abweichende Abstandswerte kompensieren sollte.

Protonierte, acyclische Diamine, deren Ladungszentren durch drei bis fünf Kohlenstoffatome oder nicht-protonierte NH-Gruppen voneinander getrennt sind und den genannten Kristallisationsvoraussetzungen entsprechen, bilden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen neben Monohydraten auch Trihydrate. Die Entstehung der Monohydrate ist hier unter der Annahme verständlich, daß sich unter Preisgabe energieärmster Konformation der als günstig postulierte N...N-Abstand einer Ethylendiamingruppierung am Kation einstellt. Hierzu wären Torsionen aus der wellenförmig-axial ausgerichteten Kettenanordnung bei Überschreitung diskreter Energiebarrieren notwendig. In den Trihydraten ist eine direkte Annäherung von NH- und JO-Gruppen offenbar nur unzureichend gegeben. Die Einbindung weiterer zwei Wasser in das Gitter sollte die Ausbildung von stabilisierenden NH...O(H...O)₂J -Brücken in der Umgebung beider N-Atome zur Folge haben. Hier ist im Gegensatz zu den Monohydraten der maximale, intrakationische N...N-Abstand bei energieärmster Konformation wahrscheinlich. Eine Ausnahme stellt das N-Methylethylendiamin dar: Trotz eines vermutlich auch hier vorliegenden, günstigen N...N-Abstandes von $3,013 \cdot 10^{-8}$ cm (Ethylendiaminstruktur), ließ sich neben dem zu erwartenden Monohydrat zusätzlich ein Trihydrat isolieren. Die Ursache sollte in der Rotationsbehinderung des substituierten Stickstoffatoms um die H_3CNH_2-C -Bindungsachse zu suchen sein (Demonstration an Kalotten-Molekelmodellen), durch die mögliche Knüpfungen kurzer NH...OJ -Brücken räumlich eingeschränkt wer-

¹⁾ Bindungslängen: C-C = $1,545 \pm 0,008 \cdot 10^{-8}$ cm, C-N = $1,469 \pm 0,004 \cdot 10^{-8}$ cm.
Bindungswinkel: C-C-N = $110,2 \pm 0,7^\circ$.
Azimutwinkel: N-C...C-N = $64 \pm 4^\circ$.

den und die vorrangige Bildung des Monohydrats erschweren. Hiermit im Einklang stehen präparative Befunde: Die unter Gitteraufweitung erfolgende Bildung des Trihydrats wird deutlich bevorzugt.

In qualitativen Versuchen wurde die Hydrolysegeschwindigkeit ¹⁾ der Mono- und Trihydrate ermittelt, um Relativaussagen über die Stabilität der Gitter zu erhalten. Mit Ausnahme des N-Methylethylendiammoniumsalzes, das sich schneller zersetzte, zeigten die Verbindungen mit Ethylen-diaminstruktur am Kation kaum Abweichungen in ihrem Verhalten. Demgegenüber bewies das Monohydrat des 1.3-Propan- und verstärkt das des 1.4-Butandiammoniumsalzes größere Sensibilität. Den genannten Annahmen folgend, sollte somit eine durch zusätzliche Kristallwasseraufnahme bedingte Gitterexpansion die Stabilität der Gitter bei gestreckt-intrakationischer Anordnung weniger ungünstig beeinflussen als eine den Wassergehalt und die Gitterausmaße beschränkende Einlagerung von Diammoniumionen mit axial-tordierter Struktur. Analog zu interpretieren wäre das Hydrolyseverhalten der N-Methylethylendiammoniumsalze.

Explizite Angaben zum Wassergehalt und somit zu einer möglichen strukturellen Zuordnung von 1.5-Pentan- und 1.6-Hexandiammoniumsalzen sind nicht möglich. Darstellungsversuche führten bei geringen Ausbeuten zu Kristallgemischen, deren Trennung nicht gelang. Im Gegensatz zum 1.6-Diaminohexanprodukt, das einheitlich eine gelbe Färbung zeigte, ließen sich bei 1.5-Diammoniumpentanansätzen unter dem Mikroskop orangefarbene und schwach gelbliche Kristallite beobachten. Vermutlich liegen hier Mono- und Trihydrat gleichzeitig vor. Die Salze des 1.7-Heptan und 1.8-Octandiamins konnten ausschließlich als Hexahydrate isoliert werden. Die Bildung von Monohydratstrukturen unterbleibt offenbar, wenn Stickstoffatome von Diaminen durch 6 oder mehr Methylengruppen voneinander getrennt sind. Eine intrakationische Annäherung der basischen Zentren auf $3,013 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ würde hier eine zunehmend stärkere Krümmung der Kette in Richtung einer Cyclisierung voraussetzen. Zumindest carboalicyclische Basen stellen sich dem Gitteraufbau entgegen: 1.2-Diaminocyclohexan zeigt keine Neigung zur Bildung kristalliner Hexajodatoplumbate(IV), obwohl es

1) in 10%iger Essigsäure unter dem Mikroskop verfolgte Zersetzungsgeschwindigkeit der Substanzen grob einheitlicher Korngröße

unsubstituiert vorliegt und mit den primären Aminogruppen in ortho-Stellung und einem Wirkvolumen von $v_{w \min} \sim 128 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ den angeführten Kristallisationsvoraussetzungen ansonsten entspricht.

Die Einlagerungsmischsalze des Form- und Acetamidins, Guanidins und Piperazins nehmen unter den Hexajodatoplumbaten(IV) eine Sonderstellung ein. Hier werden unter Gitterveränderung zusätzlich Jodsäuremolekeln eingelagert. Deren nicht-stöchiometrisches Verhältnis legt eine ausschließlich statistische Verteilung gemäß vorhandener Hohlräume nahe. Zwischen dem Auftreten derartiger Strukturen und der Planarität der Kationen sollte ein Zusammenhang bestehen, wobei an die zumindest rechnerisch zu beweisende, räumliche Ersetzbarkeit zweier Formamidiniumionen gegen das "Sesselform"-Piperaziniumkonformer erinnert sei. Den Mischsalzen gegenüberzustellen sind die in stöchiometrischem Verhältnis kristallisierenden Hexajodatoplumbate(IV) des Formamidins, Guanidins und Piperazins. Modalitäten, die unter Aufweitung des Gitters zur Aufnahme von Jodsäure führen, müssen vorerst ungeklärt bleiben. Beweisbar ist lediglich die Einflußnahme der Reaktionstemperatur auf die Art der Salzbildung.

Röntgendiffraktogramme der Me(II)-hexajodatoplumbat(IV)-hexahydrate zeigen wechselnd deutliche Ähnlichkeiten mit denen der untersuchten Ammoniumsalze. Verbindungen beider Substanzreihen besitzen somit vergleichbare Netzebenenabstände. Demgemäß sollte auch das von den Kationen und dem Kristallwasser beanspruchte Gitterteilvolumen grobe Übereinstimmung aufweisen, was durch eine Gegenüberstellung der Wirkvoluminasummen bestätigt wird:

$$\sum v_{w \min} (\text{Me}^{2+})^1, (6 \text{ H}_2\text{O}) \sim 110 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

$$(\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+})$$

$$\sum v_{w \min} (m\text{R}_1(\text{R}_2)\text{NH}_2^+), (n\text{H}_2\text{O}) > 83 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 < 285 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

¹⁾ Nach PAULING (58) können hier Ionen- mit Wirkradien gleichgesetzt werden.

($R_1 \neq R_2 = \text{H, Alkyl, Mono-, Di- und Triammoniumalkyl;}$
 $m = 1 - 2, n = 1 - 6$)

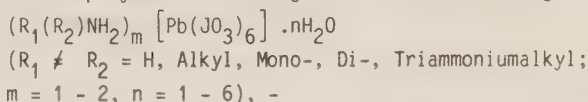
Befriedigende Übereinstimmung mit den d-Werten der Me(II)-salze, wenn-
 gleich keine Identität, ist für die Monohydrate zu beobachten, deren
 Wirkvoluminasummen für Kation und Hydratwasser $v_{w \text{ min}} \sim 83-120 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
 betragen. Die zwischen beiden Substanzreihen mit hoher Wahrscheinlichkeit
 anzunehmenden Parallelen in der Gitterstruktur sollte eine Anlehnung an
 das Strukturmodell des triklin kristallisierenden $\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10)
 erlauben. Nach diesem befindet sich das Bleiatom im Symmetriezentrum ei-
 nes Oktaeders, das von 6 Jodatgruppen einer Elementarzelle gebildet wird.
 Mit dem Blei unter merklich kovalenten Bindungsanteilen verknüpft sind 6
 Sauerstoffatome, die zu je einer der 6 tetraedrischen Jodatgruppen gehö-
 ren. Die Jodatsauerstoffatome stehen in vermutlich elektrostatischer
 Wechselwirkung mit den Jodatomen nächstgelegener Jodatgruppen. Ebenso wie
 das Blei befindet sich auch das Zink im Symmetriezentrum eines Oktaeders,
 das zwischen Anionschichten, $[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]^{2n-}_n$, eingebettet ist. Es wird von
 6 Sauerstoffatomen gebildet, von denen die 4 in einer Ebene liegenden zu
 Wassermolekeln gehören, die koordinativ an das Zink gebunden sind. Die
 Spitzen des Oktaeders werden von Jodatsauerstoffatomen besetzt. Die rest-
 lichen beiden Wasser sind über H-Brücken mit den Aquoliganden und Jodat-
 sauerstoffen verknüpft.

Es liegt nahe, für die Ammoniumionen ähnliche Positionen zwischen den
 Anionschichten anzunehmen, wie sie für das Zink mit seinen 4 Wassermole-
 keln gelten. Koordinative J-O $\rightarrow$ Zn- und H-O $\rightarrow$ Zn-Bindungen wären hier er-
 setzt durch N-H....O -Brücken, die für den Gitterzusammenhalt obligato-
 risch sind. Ihre Anzahl sollte ein durch die Kationenstruktur vorgegebenes
 Minimum nicht unterschreiten. Der Einbau großvolumiger Ammoniumionen
 setzt eine Dehnung der Elementarzelle voraus, die unter Beibehalt der
 Kristallsymmetrie nur durch ein Auseinanderrücken der Anionschichten ver-
 standen werden kann. Hierbei sind die drei Achsenlagen nicht gleichbe-
 rechtigt, wie die versuchte Einlagerung von cyclischen und acyclischen
 Ammoniumionen in Gegenüberstellung beweist. Das Dehnungsmaximum sollte
 von der Reichweite, somit von der Stärke der H-Brückenbindungen sowie von
 der Wechselwirkungsintensität benachbarter Jodatgruppen, die sich mit zu-
 nehmender Distanz verringert, bestimmt werden. Gitterexpansionen, die

über die experimentell erfaßten Werte hinausgehen, sind allein denkbar bei gezieltem Einsatz von Kationen, denen zusätzliche Donorgruppen in sterisch günstiger Konstellation beigeordnet sind. Entsprechende Versuche sind geplant.

8. Zusammenfassung

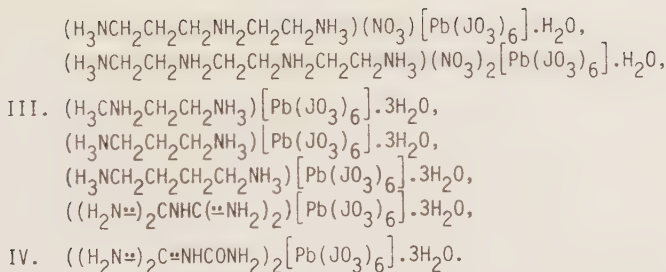
Jodsäure bildet mit Pb(IV)-ionen in Gegenwart substituierter Ammoniumionen koordinationspolymere Verbindungen der Zusammensetzung



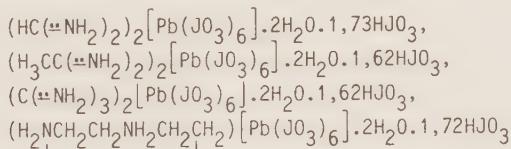
die Organoammoniumhexajodatoplumbat(IV)-hydrate. Anhand von über 80 Aminen konnte die eingangs geäußerte Vermutung bestätigt werden, daß kristalline Produkte der genannten Zusammensetzung nur dann entstehen, wenn die Ammoniumionen bestimmte geometrische und strukturelle Voraussetzungen erfüllen. Um vergleichende Aussagen über die Raumbeanspruchung der Kationen (bzw. der Amine) treffen zu können, wurden deren VAN DER WAALSsche Wirkvolumina nach halbempirischen Methoden bestimmt und tabelliert.

Es gelang die Darstellung folgender Substanzen:

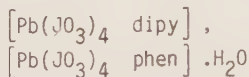
- I. $(CH_3NH_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 2H_2O$,
 $(CH_3CH_2NH_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 4H_2O$,
 $(CH_3CH_2CH_2NH_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 5H_2O$,
 $((CH_3)_3CNH_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 5H_2O$,
 $(HC(=NH_2)_2)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 3H_2O$,
 $(C(=NH_2)_3)_2[Pb(JO_3)_6] \cdot 3H_2O$,
 $(H_3N-(CH_2)_7-NH_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$,
 $(H_3N-(CH_2)_8-NH_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$.
- II. $(H_3NCH_2CH_2NH_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$,
 $(H_3CNH_2CH_2CH_2NH_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$,
 $(H_3NCH_2CH_2CH_2NH_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$,
 $(H_3NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$,
 $(H_2NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2)[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$,
 $(H_3NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3)(NO_3)[Pb(JO_3)_6] \cdot H_2O$,



Als Nebenprodukte wurden folgende Einlagerungsmischsalze



und Blei(IV)-chelate des 2.2'-Dipyridyls und 1.10-Phenanthrolins



erhalten.

Die Untersuchungen ergaben, daß die Bildung kristalliner Ammoniumhexajodatoplumbate(IV) nur zu erwarten ist, wenn

- die Summe der Kationwirkvolumina pro Formeleinheit den Wert von $\vartheta_{w \text{ min}} \sim 190 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ nicht übersteigt,
- die Raumbeanspruchung von Kationen und Kristallwasser pro Formeleinheit maximal $\vartheta_{w \text{ min}} \sim 285 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ beträgt,
- die Kationen mit Ausnahmen näherungsweise axiale oder planare Gestalt besitzen und H-Brückendonoren endständig bzw. peripher angeordnet sind,
- primäre Amine als Reaktionspartner eingesetzt werden, oder Polyamine mit Ausnahmen überwiegend primäre Aminogruppen

aufweisen, - zumindest aber deren Anzahl mit der sekundärer NH-Gruppen gleich ist,

- keine Redoxreaktion zwischen den Reaktionspartnern stattfindet, oder die Kristallwachstumsgeschwindigkeit der einhergehenden Zersetzungsgeschwindigkeit zumindest voraus-eilt.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen beweisen die Existenz von H-Brückenbindungen, die neben den elektrostatischen Kräften für den Gitterzusammenhalt obligatorisch sind. Die Mindestanzahl der pro Formeleinheit zur Verfügung stehenden H-Brückendonoren beträgt einschließlich der des Kristallwassers 10. Die vollständige Ausschöpfung möglicher Brückenknüpfungen wird angenommen. Monohydrate, die pro Formeleinheit über 6-8 Donoren verfügen, lassen größere H-Brücken-Charge-transfer-Wechselwirkungsanteile vermuten.

Die thermischen Abbaukurven lassen auf zum Teil unterschiedlich stark gebundene Wassermolekeln und somit auf differenzierte H-Brückensysteme schließen. Für Verbindungen der o.g. Gruppe I zeigt die Stufe des Dihydrats, für Gruppe IV die des Monohydrats temporäre Stabilität. Überzählige Wasser sind als Strukturwasser anzusprechen. Verbindungen der Gruppen II und III spalten bis zu ihrer Zersetzung kein Wasser ab. Hier sollten sämtliche Wasser erheblichen Anteil am Zusammenhalt der Gitter besitzen. Den Röntgendiffraktogrammen zufolge weisen diese Salze geringere Netzebenenabstände auf und erhärten die Annahme kompakterer Gitter.

Die Darstellung von nicht ineinander überführbaren Verbindungen gleichen Kations, aber unterschiedlicher Gitterstrukturen und Kristallwasseranteile (Gruppe II und III), gelang nach Optimierung vielfältig variierten Kristallisationsbedingungen unter Eindämmung parallellaufender Redoxvorgänge. Von einigen Salzen wurden exemplarisch Kristallisations-Zeit/Temperatur-Diagramme angefertigt.

In Verfolgung der röntgenografischen Untersuchungen ließen sich Isomorphiebeziehungen aufzeigen: In einigen Fällen konnte Isotypie, in weiteren zumindest Homöotypie festgestellt werden. Triklone Ordnung sollte für alle Salze anzunehmen sein.

Röntgendiffraktogramme der Ammoniumhexajodatoplumbat(IV)-monohydrate und der Me(II)-hexajodatoplumbat(IV)-hexahydrate (Me(II) = Zn, Mg, Cu, Ni) weisen bemerkenswerte Ähnlichkeiten auf. Sie sollten ebenso wie die mehrfach grobe Übereinstimmung im Raumbedarf von Kationen und Hydratwasser eine Anlehnung der vorliegenden Verbindungen an das Strukturmodell des triklin kristallisierenden $\text{Zn}[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10) erlauben, das für Kation und Kristallwasser Positionen zwischen übereinanderliegenden Anionschichten, $[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]_n^{2n-}$, ausweist. Für die Ammoniumionen und H_2O -Molekeln können ähnliche Lagen zwischen den Anionschichten angenommen werden. Koordinative Bindungen des Zinks wären hier ersetzt durch N-H...O-Brücken. Die durch Einlagerung großvolumiger Ammoniumionen verursachte Dehnung der Elementarzelle kann unter zu beobachtendem Beibehalt der Kristallsymmetrie allein durch Aufspreizung der Anionschichten erfolgen. Das Dehnungsmaximum wird von der Anzahl und der Stärke der H-Brücken, - folglich von den strukturellen und geometrischen Gegebenheiten der Ammoniumionen bestimmt.

Die polymere Anionschicht ist verantwortlich für die äußerst geringe Löslichkeit der Verbindungen in unterschiedlichsten Solventien. Entgegen den eingangs geäußerten Erwartungen konnte ein Löslichkeitsanstieg gegenüber den Me(I)- und Me(II)-hexajodatoplumbaten nicht erzielt werden. Die Löslichkeit wird von der Wahl der Kationen somit kaum beeinflusst.

9. Analytische Hinweise

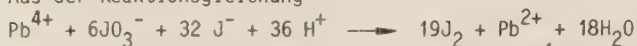
9.1. Gemeinsame Bestimmung von Blei(IV) und Jodat

Neben den nachstehend beschriebenen Einzelbestimmungen wurde Blei(IV) und Jodat jodometrisch gemeinsam erfaßt. Die resultierenden Summen wurden mit den Einzelwerten verglichen.

Etwa 150 mg luftgetrocknetes und gemörsertes Ammoniumhexajodatoplumbat(IV) werden in eine Lösung aus 25 ml 12%iger HNO_3 , ca. 800 mg KJ und 100 ml Wasser eingetragen. Die Aufschlammung wird 15 Minuten unter Ausschluß von Lichteinwirkung im verschlossenen Reaktionskolben kräftigst gerührt. Die anschließende Titration des freigesetzten Jods erfolgt in üblicher Weise mit 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung nach Zugabe von Stärke als Indi-

kator bis zum Farbumschlag von Blau nach Gelb (PbJ_2).

Aus der Reaktionsgleichung



folgt: 1 ml 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung $\hat{=}$ 0,545 mg Pb^{4+} und 2,762 mg JO_3^- .

Da die Analysensubstanzen in schwach mineralsaurem Medium gemäß



spontan hydrolisieren, kann das von BUNSEN entwickelte Destillationsverfahren zur Bestimmung höherer Oxide (59) umgangen werden. Das sich abscheidende Bleidioxidaquat ist äußerst reaktiv und wird unter den beschriebenen Bedingungen rasch und quantitativ zersetzt. Eine Ausnahme bilden die Chelate des 2.2'-Dipyridyls und 1.10-Phenanthrolins, die weit- aus langsamer hydrolisiert werden. Die Titration verläuft hier schleppend, - die erhaltenen Werte weisen erhebliche Fehler auf.

9.2. Jodatbestimmung

Unter Rühren werden 100 mg entsprechend vorbereitete Analysensubstanz mit 50 ml Wasser, 20 ml 12%iger HNO_3 und 4 ml 0,05 M Oxalsäurelösung versetzt. Blei(IV) wird hierbei reduziert: $\text{Pb}^{4+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_2$. Die Vollständigkeit der bei Raumtemperatur durchzuführenden Umsetzung ist erkennbar an der reinweißen Eigenfarbe des entstehenden Niederschlages. Erhitzen der Probe beschleunigt die Reaktion, führt jedoch bald zu einer unvollständigen Reduktion des Jodats durch überschüssige Oxalsäure. Nach Zugabe von ca. 600 mg KJ wird das freigesetzte Jod, wie unter 9.1. angegeben, titriert.

1 ml 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung $\hat{=}$ 2,915 mg JO_3^- .

Die hier und nach 9.1. erhaltenen Werte zeigten gute Übereinstimmung. Die Titration der Chelatverbindungen verlief ohne Schwierigkeiten.

9.3. Bleibestimmung

Die nach 9.1. austitrierte, anschließend mit NaOH auf pH 3 eingestellte Lösung wird mit ca. 50 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung und soviel festem Hexamethylentetramin versetzt, bis sich die Lösung rot färbt (pH = 5,6) (60). Danach werden 10,00 ml 0,1 M Titriplex III-Lösung eingetra-

gen (Farbumschlag nach Gelb). Die Rücktitration des Titriplex-Überschusses erfolgt mit 0,1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bis zum Umschlag nach Rot (Mikrobürette). Verbrauch b ml, - (10-b) ml für Blei.

1 ml 0,1 M Titriplex III-Lösung $\hat{=}$ 20,719 mg Blei.

9.4. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung

C, H (und N) wurden nach der Verbrennungsmethode (PREGL) in Analysatoren der Firmen PERKIN-ELMER und WÖSTHOFF im Mikroverfahren durch Messung der Wärmeleitfähigkeit des entstandenen Kohlendioxids und Wassers bestimmt. Zur Bindung des Jodanteils wurden den Proben äquivalente Mengen Ag_2O zugeschlagen. Die Verbrennung bereitete anfangs Schwierigkeiten: Bei der üblichen Verbrennungsdauer von ca. 3 Minuten und einer Verbrennungstemperatur von etwa 900 °C ergaben sich wiederholt zu geringe Werte. Befriedigende Ergebnisse wurden erzielt durch Temperaturerhöhung auf apparativ maximal erreichbare 1100 °C und durch verlängerte Verbrennungszeiten (6 Minuten). V_2O_5 -Zusätze sollten mögliche Nitrid- und Carbiddbildungen verhindern (61). Die Relativfehler der erhaltenen Werte betrugen $\pm 3\%$ (C) und $\pm 5\%$ (H).

9.5. Stickstoffbestimmung

N-Bestimmungen erfolgten entweder durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen an N_2 nach Substanzverbrennung oder nach der Methode von KJELDAHL.

a. Verbrennungsmethode

Auch hier zeigten sich anfangs erhebliche Abweichungen von den Sollwerten (vgl. C,H-Bestimmung), die jedoch durch Temperaturerhöhung auf ≤ 1000 °C, Verlängerung der Verbrennungszeit und Zusatz von V_2O_5 minimiert werden konnten. Die Ergebnisse wiesen Relativfehler von $\pm 3\%$ auf.

b. Methode nach KJELDAHL

Die Bestimmungen wurden nach dem von PREGL ausgearbeiteten Centigrammverfahren ausgeführt (62): In einem KJELDAHL-Kolben werden 60 mg Substanz mit 10 ml 1%iger H_2SO_3 versetzt und erwärmt (Reduktion von Pb(IV) zu Pb(II) und Jodat zu Jodid). Nach Zusatz von 10 ml konz. H_2SO_4 wird bis zum Auftreten von SO_3 -Nebeln eingeeengt und abgekühlt. Der ca. zwanzig-

minütige Aufschluß erfolgt nach dem Eintragen von 2 g K_2SO_4 und 6 mg Selen. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung neben $PbSO_4$ farblos erscheint. Notfalls wird nach dem Erkalten tropfenweise Perhydrol zugesetzt und nochmals erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit 10 ml Wasser verdünnt, in eine Destillationsapparatur überführt und mit 40 ml 33%iger NaOH alkalisch gemacht. Ca. 20 ml werden abdestilliert. Als Vorlage dienen 10,00 ml 0,05 M HCl, die mit Methylrot eben angefärbt sind. Die vor der Titration kurz aufgekochte Lösung wird kalt mit 0,05 M NaOH bis zur zwei Minuten bestehenden kanariengelben Färbung titriert. Verbrauch a ml. a ml 0,05 M NaOH $\hat{=}$ (10-a).0,7 mg Stickstoff.

Die Bestimmung des Nitratgehaltes der Tri- und Tetrammoniumverbindungen erfolgte nach ULSCH (59) durch Reduktion mit ferrum reductum in saurer Lösung und anschließender Destillation.

Die Stickstoffbestimmung von Ammoniumsalzen, deren Aminkomponenten Siedepunkte unter 100 °C aufweisen (Methyl-, Ethyl-, n-Propyl, tert.-Butylamin), konnten ohne Aufschluß durchgeführt werden. Nach Reduktion des Blei(IV)- und Jodatanteils und Vertreibung überschüssiger H_2SO_3 mit H_2SO_4 wurden die Proben mit NaOH alkalisch gemacht und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Vorlage und Titration entsprachen der o.g. Arbeitsvorschrift.

Sämtliche durch Destillation erhaltenen Werte wiesen Relativfehler von $\pm 4\%$ auf. Die Aufschlußmethode versagte bei den Chelatverbindungen des 2.2'-Dipyridyls und 1.10-Phenanthrolins.

9.6. Sauerstoffbestimmung

Der Sauerstoffanteil der Substanzen konnte rechnerisch nach Addition der für C,H,N,Pb und J erhaltenen Prozentzahlen aus der Differenz zu 100 ermittelt werden. Eine direkte Sauerstoffbestimmung nach der Methode von UNTERZAUCHER verbot sich wegen des Bleigehaltes der vorliegenden Verbindungen (unkontrollierbare Oxidbildung). Somit war hierfür allein die exhalographische Methode angezeigt (vgl.(61)), bei der die Probe in einem Graphittiegel eingeschlossen und bei hohen Temperaturen aufgeschmolzen wird. Der in der Probe enthaltene Sauerstoff setzt sich mit dem glühen-

den Graphit um und diffundiert als CO durch die Wandung des im Vakuum stehenden Tiegels. Das Kohlenmonoxid wird abgepumpt und der Meßkammer eines Infrarot-Analysators zugeführt.

Mit dem Exhalographen der Firma BALZERS (Modell EA0-202) wurden mehrere Salze analysiert. Die Werte zeigten Relativfehler von $\pm 2\%$.

9.7. Bestimmung des Wassergehaltes

Lagen keine direkt ermittelten Sauerstoffwerte vor, ergab sich der Sauerstoffanteil des Wassers und somit der Gesamtwassergehalt (Kristall- und Kapillarwasser) aus der Differenz der analytisch bestimmten Ionen und Elemente zur Einwaage. Der Kapillarwassergehalt wurde durch Trocknung der Substanzen über Silicagel bestimmt. Er betrug im Mittel 0,3 Massenprozent $\cong 0,24 \text{ Mol H}_2\text{O}$.

10. Anhang

10.1. Bestimmung der Wirkvolumina von Aminen und Ammoniumionen

Für die als Ausgangssubstanzen eingesetzten Amine bzw. Ammoniumionen wurden die Wirkvolumina, v_w , nach fünf halbempirischen Näherungsmethoden bestimmt. Zur Vereinfachung wurden die Begriffe v_w Amin und v_w Ammoniumion synonym verwendet und die Zahlenwerte gleichgesetzt. Eine hierdurch verursachte Ungenauigkeit dürfte die ohnehin großzügig anzusetzenden Fehlergrenzen nicht überschreiten ¹⁾.

A.

Nach LORENZ (64) gilt für das Nullpunktsvolumen eines flüssigen Stoffes:

$$V_0 \approx \frac{V_T}{0,77 + 0,64 \frac{T}{T_{Kp}}} \quad [1] \quad \text{mit} \quad V_T = \frac{M}{\varrho_T} \quad [2]$$

(V_0 = Molvolumen bei 0 K = Nullpunktsvolumen. V_T , ϱ_T = Molvolumen und Dichte bei T K. T_{Kp} = Siedepunkt (K) bei 1,013 bar. M = Molekülmassenzahl.)

Unter Annahme dichtester Kugelpackung ergibt sich das Molekülwirkvolumen v_w bei 0 K zu:

$$v_w \approx \frac{0,74 \cdot V_0}{N_L} \quad [3]$$

(Zahlenwerte für ϱ_T und K_p siehe (39,65,66))

B.

Nach SASLAWSKY (67,68) läßt sich die kritische Dichte, ϱ_K , einer Flüssigkeit aus der kritischen Temperatur, T_K , und der Dichte, ϱ_T , bestimmen:

$$\varrho_K \approx \frac{\varrho_T}{1 + 2,73 \cdot \sqrt{1 - 0,95 \frac{T}{T_K}}} \quad [4]$$

(T und T_K in K)

¹⁾ Nach FIESER (63) sprechen bestimmte Anzeichen dafür, daß ein einsames Elektronenpaar am Stickstoff einen größeren Raumbedarf besitzt als ein am Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom.

Für die Nullpunktsdichte φ_0 folgt aus [4] mit $T = 0$ K:

$$\varphi_0 \approx 3,73 \cdot \varphi_K \quad [5]$$

V_0 und somit v_w ergibt sich aus

$$V_0 \approx \frac{M}{\varphi_0} \quad [6]$$

(Zahlenwerte für T_K siehe (39,65,69))

C.

Nach der CAILLETET-MATHIASschen Regel lassen sich φ_K und φ_0 durch Extrapolation bestimmen. Die der Literatur entnommenen φ_K -Werte (39,65,69) wurden ausschließlich nach dieser Methode bestimmt. Aus den Gleichungen [5], [6] und [3] ergibt sich v_w .

D.

Nach MAGAT (70) können die Atome eines Moleküls unter Berücksichtigung ihrer Abstoßungssphäre als Kugeln vom Radius r_w aufgefaßt werden, denen senkrecht zur Valenzrichtung Kappen derart abgeschnitten sind, daß beim Zusammenfügen zweier Atome sich die Atomkerne in dieser Bindungsrichtung bis auf den durch Elektronenbeugungsuntersuchungen bestimmten interatomaren Abstand nähern können (vgl. Konstruktion von Molekelkalottenmodellen). Die verbleibenden Kugelrümpfe ergeben additiv das Molekelwirkvolumen v_w . Bei den in der Literatur angegebenen Wirkungsradien wird aufgrund der VAN DER WAALSschen Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter, verschiedenen Molekeln angehöriger Atome unterschieden zwischen r_{w0} , r_{wT} und $r_{w\min}$ (58,71,72). $2r_{w\min}$ entspricht genähert dem mittleren Abstand der Moleküle am absoluten Nullpunkt beim Minimum der potentiellen Energie (Anziehungs- und Abstoßungskräfte halten sich das Gleichgewicht). Wirkvoluminawerte, die sich aus den Näherungen A, B und C ergeben, liegen somit Wirkradien $r_{w\min}$ zugrunde. Um die errechneten Volumenwerte miteinander vergleichen zu können, wurde die geometrische Näherung nach MAGAT ebenfalls mit $r_{w\min}$ -Werten durchgeführt. Die von MAGAT angegebene Bedingungsgleichung für d_0 (d_0 = Durchmesser einer Kugel, die den gleichen Raum erfüllt, wie das eigentliche, nicht kugelförmige Molekül) wurde in leicht abgeänderter Form übernommen und bildete die Grundlage zur geometrischen Bestimmung der $v_{w\min}$ -Wert.

E.

Bestimmung der Kationwirkungssphären von Organoammoniumhalogeniden aus den röntgenstrukturanalytisch ermittelten Elementarzellparametern a, b, c und Z ¹⁾ (73,74):

Gitterbausteine kristalliner Stoffe liegen in einem gegenseitigen Abstand, der einem Minimum der potentiellen Energie des gesamten Systems entspricht. D.h., auch hier ergeben sich für 0 K $r_{w \min}$ -Werte. Sie sind aufgrund der Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen bzw. Ionen ebenfalls lediglich genähert. Mit wachsender Temperaturbewegung werden die Teilchenabstände im Mittel größer, also scheinbar auch die Durchmesser $d_{w \min}(T)$ und die Volumina $v_{w \min}(T)$. Je höher die bei der Strukturanalyse vorgegebene Untersuchungstemperatur, desto unsicherer sind die gefundenen Werte für $d_{w \min}(T)$ (72) bzw. $v_{w \min}(T)$. Unter Zugrundelegung dichtester Kugelpackung ergeben sich aus den Elementarzellparametern von Ionenkristallen mit einwertigen Ionenpaaren Kationwirkvolumina zu:

$$v_{w \min}(T), (\text{Kation}) \approx \frac{0,74 \cdot a \cdot b \cdot c}{Z} - v_{w \min}(T), (\text{Anion}) \quad [7]$$

Die von PAULING und anderen aus Ionengittern abgeleiteten Radien der Halogenidionen sind praktisch gleich den aus Molekülgittern abgeleiteten $r_{w \min}$ -Werten kovalent gebundener Halogenatome (58). Somit gilt

$$v_{w \min}(T), (\text{Halogenid}) \approx 4/3 \pi r_{\text{Hal}}^3$$

und ermöglicht die Bestimmung der Organoammoniumwirkvolumina nach [7].

Die nach A - E errechneten $v_{w \min}$ -Werte sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

10.2. Tabellen

Tabelle 6 Wirkvolumina $v_{w \min}$ von Aminen, Ammoniumionen, H_2O , HJO_3 und NO_3^- in 10^{-24} cm^3 . Berechnet unter Annahme dichtester Kugelpackung. Geordnet nach zunehmenden Volumenenwerten.

1) Z = Anzahl Formeleinheiten pro Zelle

	NÄHERUNGSMETHODE UND BESTIMMUNGSPARAMETER					
	A	B	C	D	E	
	nach LORENZ	nach SASLAWSKY	nach CAILLETET- MATHIAS / SASLAWSKY	nach MAGAT	Röntgen- struktur- analyse	
	$K_P, \rho_T^{1)}$	$T_K, \rho_T^{1)}$	$\rho_K^{1)}$	$r_{w \min}, l_B^{1)}$	a, b, c, z ¹⁾	Temp. °C
I. Monoamine, Monoammonium- ionen						
Methylamin	39	39,5	39,5	45,5 (43,5) ^x	44,5	-150
Methylammonium (-bromid)					43,5	25
Methylammonium (-chlorid)					43	25
Formamidin				49,5		
Ethylamin	57	58,5	59,5	64 (61) ^x		
Ethylammonium (-bromid)					58,5	92
Ethylammonium (-chlorid)					56,5	25
Dimethylamin	59	59,5		67 (63,5) ^x		
Guanidin				61,5		
Guanidinium (-bromid)					58,5	25
Guanidinium (-chlorid)					61	25
β -Ethanolamin	62			66,5 (63) ^x		
Cyclopropylamin	63			67,5 (64) ^x		
Acetamidin				65		
Allylamin	68,5			70		
Propargylamin				71,5		
n-Propylamin	74,5	76		82,5 (78) ^x		
n-Propylammonium (-chlorid)					80,5	-130
i-Propylamin	76	78		82,5 (78) ^x		
Trimethylamin	79	80	82,5	88 (83,5) ^x		
Pyridin	79	80	82,5	82	85	25
Pyridinium (-chlorid)					85	25
Tetramethylam- monium (-chlorid)					90	25
n-Butylamin	93	93		101 (96) ^x		
sek.-Butylamin	93,5			101 (96) ^x		
i-Butylamin	93	94,5		101 (96) ^x		
Guanylharnstoff				94		
Anilin	95	93	94,5	94,5		
tert.-Butylamin	94,5			101 (96) ^x		
Piperidin	96	97		104 (98,5) ^x		
Diethylamin	95	95,5	99	103,5 (98,5) ^x		
Neopentylamin	111			119 (113) ^x		
tert.-Amylamin	111,5			119 (113) ^x		

I.	A	B	C	D	E
α, α, α -Tris-(hydroxymethyl)-methylamin				122,5 (116) ^x	
Benzylamin	113,5			115,5	
Cyclohexylamin	119			125,5 (119,5) ^x	
Cyclohexylammonium(-bromid)					125,5 25
Cyclohexylammonium(-chlorid)					122,5 25
n-Hexylamin	131,5	129,5		137,5 (130,5) ^x	
Triethylamin	132,5	131,5	129	143 (136) ^x	
Triethylammonium(-chlorid)					149 25
Di-n-propylamin	133,5	130,5		140,5 (133,5) ^x	
Phenylguanidin				132	
Triethanolamin				154 (146) ^x	
Tetraethylammonium(-jodid)					160 25
Di-n-butylamin	172	165		177 (168,5) ^x	
Tri-n-propylamin	193			198,5 (188,5) ^x	
Tri-n-butylamin	239,5	238,5		253,5 (241) ^x	
II. Polyamine, Polyammonium-ionen					
Ethylendiamin	66			72 (68,5) ^x	
Ethylendiammonium(-dichlorid)					62,5 25
Pyridazin	76			77,5	
Pyrazin				77,5	77,5 25
Pyrimidin				77,5	78 25
1,3-Diaminopropan	84			91,5 (87) ^x	
1,2-Diaminopropan	84,5			91,5 (87) ^x	
N-Methylethylen-diamin	86,5			94 (89) ^x	
2-/3-Aminopyridin				92,5	
4-Aminopyridin				92,5	91,5 25
Hexahydro-sym. Triazin				99 (94) ^x	
Piperazin				103,5 (98,5) ^x	
Piperazinium(-dichlorid·H ₂ O)					94,5 25
Biguanid				101	
1,4-Diaminobutan	102			111 (105,5) ^x	
1,4-Diammonium-butan(-dichlorid)					103 25
N,N-Dimethylethylendiamin				113,5 (108) ^x	
N,N'-Dimethylethylendiamin	105,5			113,5 (108) ^x	
o-Phenylendiamin				106	
Homopiperazin				122 (115,5) ^x	
Diethylentriamin	114,5			126 (119,5) ^x	
Triethylendiamin				133 (126) ^x	135 25

II.	A	B	C	D	E	
1.5-Diaminopentan	121			133,5 (126,5) ^x		
1.3-Diamino- neopentan				133,5 (126,5) ^x		
N,N-Dimethyl- 1.3-diaminopropan	124,5			135 (128) ^x		
N,N,N'-Trimethyl- ethylendiamin	125			135,5 (129) ^x		
1.2-Diamino- cyclohexan				134,5 (128) ^x		
N,N,N',N'-Tetra- methyldiamino- methan	130			139,5 (132,5) ^x		
N-(3-Aminopropyl)- ethylendiamin				146,5 (139) ^x		
1.6-Diaminohexan				149,5 (142) ^x		
1.6-Diammonium- hexan(-dibromid)					142	25
1.6-Diammonium- hexan(-dichlorid)					139,5	25
N,N,N',N'-Tetra- methylethylen- diamin	149			161 (153) ^x		
Dipropylentriamin	151,5			165 (157) ^x		
1.7-Diaminoheptan				168 (159,5) ^x		
Triethylen- tetramin	163,5			179,5 (170,5) ^x		
β, β', β'' -Triamino- triethylamin				179,5 (170,5) ^x		
2,2'-Dipyridyl				171	176	25
1.8-Diaminooctan				186,5 (177) ^x		
1-Phenylbiguanid				179		
1.9-Diaminononan				205 (194,5) ^x		
1.10-Phenanthrolin				199		
1.10-Diaminodecan				223,5 (212) ^x		
Tetraethylen- pentamin	216,5			231,5 (219,5) ^x		
1.12-Diamino- dodecan				260 (247) ^x		
III. H ₂ O, HJO ₃ , NO ₃ ⁻						
H ₂ O	17,5	18,5	18	20	17,5 ²⁾	25
HJO ₃			44,5		46,5	26
NO ₃ ⁻					41 ³⁾	25

1) Siedepunkt K_p bei 1,013 bar, - relative Dichte ρ_T (bezogen auf Wasser bei 4 °C) bei der Temperatur T, - kritische Temperatur T_K ,

- kritische Dichte ρ_K , - Wirkungsradien gebundener Atome r_w min nach PAULING, STUART, BRIEGLEB, - Bindungslängen l_B (aus Elektronenbeugungsuntersuchungen), - Elementarzellparameter a, b, c, Z (Z = Anzahl Formeleinheiten pro Zelle).

- 2) Arithmetisches Mittel der Werte, die durch Differenzbildung der Zellvolumen pro Formeleinheit zwischen Salzhydraten (Nitrate, Jodate, Sulfate von Li, Mg, Ca, Sr, Co, Cu, Na) und ihren kristallwasserfreien Modifikationen erhalten wurden (vgl. (39,74)).

Maximale Abweichung vom Mittel = $\pm 15 \%$.

- 3) Arithmetisches Mittel der Werte, die sich durch Subtraktion des Kationvolumens (Ionenradien nach PAULING) vom Zellvolumen pro Formeleinheit für Me(I)-, Me(II)-nitrate ergaben (Me(I) = Li, NH_4 , Rb. Me(II) = Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Pb, Mn, Co) (vgl. (39,74)). Maximale Abweichung vom Mittel = $+ 20 \%$, $- 10 \%$.

- x) Amine ohne π -Elektronensystem. Der in Minderheit mögliche Vergleich geometrisch ermittelter Werte mit den nach A, B, C errechneten zeigt hier eine mittlere Abweichung von $\sim + 5 \%$, was überhöhte Literaturwerte für r_w min σ vermuten läßt. Die um diesen Betrag reduzierten Werte sind in Klammern gesetzt. Für Verbindungen mit π -Elektronensystemen findet sich mit einer maximalen Abweichung von $+ 2 \%$ bessere Übereinstimmung.

Tabellen 7 - 33

Durch Röntgendiffraktogramme ermittelte Netzebenenabstände (d -Werte in 10^{-8} cm) und dazugehörige, relative Intensitäten der einzelnen Reflexe (I/I_0 , bezogen auf den stärksten Reflex = 100) der vorgestellten Organoammoniumhexajodatoplumbate(IV) und verwandten Verbindungen.

Tabelle 7 $(\text{H}_3\text{CNH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
11,571 100	4,5660 5	3,3058 11	2,8933 76	2,3982 7
6,4307 21	4,1927 9	3,2318 11	2,8002 26	2,3506 6
5,7796 13	3,8584 80	3,1787 26	2,7263 4	2,3151 36
5,5807 5	3,7323 71	3,1666 27	2,6556 6	2,2394 4
5,1942 10	3,5477 30	3,1296 14	2,5952 5	
5,1374 7	3,4596 18	3,0727 33	2,5537 4	
4,9279 2	3,3999 15	3,0168 16	2,4827 10	
4,6537 5	3,3522 9	2,9631 15	2,4282 7	

Tabelle 8 $(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
13,212 100	3,9567 23	3,1865 7	2,7807 5	2,1930 31
6,5538 36	3,7540 7	3,1578 20	2,6834 4	2,1864 24
6,3300 17	3,7246 4	3,0945 8	2,6299 64	
5,9060 2	3,4876 18	3,0188 11	2,5014 6	
5,5529 5	3,4334 4	2,9640 2	2,3823 2	
4,8715 1	3,3386 14	2,8693 2	2,3134 4	
4,3787 80	3,2855 84	2,8330 4	2,2162 3	

Tabelle 9 $(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
15,343 100	4,9279 21	3,5352 6	3,1104 4	2,3787 3
7,5505 32	4,1539 43	3,3847 60	3,0318 55	2,3324 3
6,7735 16	4,0749 8	3,3759 37	2,8901 4	2,2813 2
6,4917 2	3,9480 5	3,3522 38	2,8002 5	2,2273 2
6,3121 26	3,9154 5	3,2843 8	2,7540 10	2,2043 2
6,0545 2	3,7855 70	3,2238 10	2,5245 10	2,1644 15
5,0418 14	3,6245 3	3,1633 26	2,4397 2	

Tabelle 10 $((\text{H}_3\text{C})_3\text{CNH}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
18,034 100	6,7427 19	4,7001 5	3,7650 18	3,1765 17
12,627 12	6,2544 25	4,5108 15	3,6479 62	3,1458 42
9,2126 7	5,7759 37	4,4110 32	3,4796 54	3,0956 17
8,6720 77	5,5391 5	4,3490 50	3,3809 12	3,0430 25
6,9319 5	5,3434 20	3,9188 21	3,3131 75	2,9970 16

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
2,9308 13	2,7934 12	2,5721 3	2,3458 2	2,1428 7
2,9029 32	2,7295 10	2,4886 27	2,2659 6	
2,8339 45	2,6803 7	2,4734 17	2,2194 6	
2,8044 20	2,5923 3	2,3860 3	2,1809 15	

Tabelle 11 $(\text{HC}(\text{:NH}_2)_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
11,892 100	4,1009 11	3,1832 37	2,7832 23	2,3829 5
6,7172 10	3,9052 90	3,1458 42	2,7425 12	2,3458 30
6,2987 78	3,7032 17	3,1136 26	2,7111 8	2,3048 19
5,8440 21	3,6435 95	3,0613 39	2,6473 3	2,2502 5
5,4745 5	3,4876 2	3,0198 8	2,5636 2	
4,9360 3	3,3936 79	2,9308 77	2,5404 4	
4,5753 2	3,3167 8	2,8756 34	2,4780 29	
4,3280 2	3,2549 17	2,8225 5	2,4100 4	

Tabelle 12 $(\text{C}(\text{:NH}_2)_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
12,126 100	4,1291 7	3,2713 51	2,9186 28	2,5672 9
6,4493 50	4,0006 59	3,2158 66	2,8497 9	2,5397 9
5,9975 16	3,7650 37	3,1721 40	2,7891 19	2,4800 5
5,4812 13	3,6926 50	3,1415 38	2,7807 23	2,3982 23
5,2368 4	3,5900 11	3,1157 28	2,7336 11	2,3763 11
4,9689 3	3,5055 6	3,0328 15	2,6618 2	2,3696 10
4,6297 4	3,4334 26	2,9980 56	2,6202 4	2,3065 10
4,3766 15	3,3923 11	2,9430 18	2,6069 3	2,2846 6

Tabelle 13 $(\text{C}(\text{:NH}_2)_2\text{:NHCONH}_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
14,979 100	4,3197 9	3,3784 32	2,8515 23	2,3702 15
7,3627 70	4,1291 6	3,2760 32	2,8330 25	2,2819 5
6,9427 15	4,0042 42	3,2479 47	2,7917 7	2,2566 4
6,7683 17	3,8900 8	3,2000 22	2,7215 9	2,1992 14
6,2632 20	3,8031 8	3,1253 58	2,6671 12	
5,6766 25	3,7618 10	3,0531 10	2,5544 3	
5,0475 14	3,6746 58	2,9921 6	2,5054 14	
4,9009 14	3,6014 31	2,9308 52	2,4480 27	
4,4460 5	3,5065 64	2,9094 65	2,4138 5	

Tabelle 14 $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
10,665 77	4,7274 12	3,5673 5	3,0987 100	2,5650 4
6,7735 76	4,3808 5	3,5106 44	2,9468 30	2,5321 3
5,8904 7	4,3280 5	3,3948 100	2,8648 29	2,4636 29
5,8022 11	4,0953 23	3,2526 87	2,8173 26	2,3805 5
5,5633 5	3,9741 4	3,1854 18	2,6842 20	2,3732 5
5,2615 27	3,7400 52	3,1666 16	2,6344 4	2,2615 5

Tabelle 15 $(\text{H}_3\text{CNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
10,848 100	3,7478 23	3,2352 25	2,9048 23	2,4487 4
6,9754 30	3,7385 24	3,2226 24	2,8488 13	2,3799 4
5,8479 6	3,6043 12	3,1666 19	2,7978 31	2,3140 5
5,3853 5	3,5743 29	3,1404 35	2,7183 9	2,2309 4
4,4394 4	3,5659 30	3,0904 11	2,7007 8	2,1664 8
4,1655 8	3,4769 41	3,0450 23	2,5355 9	
4,1084 5	3,3107 81	2,9336 20	2,4774 4	

Tabelle 16 $(\text{H}_3\text{CNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
11,866 100	4,1986 2	3,2033 28	2,7849 6	2,3547 8
6,6025 4	4,0239 17	3,1765 18	2,7344 16	2,3180 16
6,2369 85	3,9154 30	3,1469 17	2,6718 10	2,2897 10
5,7946 14	3,8667 58	3,1051 62	2,4953 5	2,2572 14
5,3530 31	3,6216 90	3,0440 52	2,4662 14	
5,1345 3	3,4140 9	2,9020 51	2,4603 16	
4,7830 10	3,3264 72	2,8435 18	2,4270 9	

Tabelle 17 $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
10,835 100	4,8822 2	3,8867 2	3,1404 59	2,6136 3
7,1379 5	4,7175 2	3,7292 42	3,0862 8	2,5736 3
6,9211 59	4,4394 6	3,5673 38	3,0501 12	2,5383 14
6,7683 11	4,2847 2	3,4596 68	2,9308 24	2,4820 6
5,8098 9	4,1578 12	3,3797 18	2,9112 27	2,4461 3
5,6407 2	4,0897 6	3,2867 47	2,8330 20	2,3732 3
5,3594 12	3,9864 2	3,2203 18	2,6976 15	2,3048 4

Tabelle 18 $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
11,787 100	4,6707 11	3,3301 88	2,7815 20	2,3781 7
6,9974 3	4,1771 23	3,2181 36	2,7328 6	2,3678 7
6,7427 13	4,0383 16	3,1436 44	2,7023 5	2,3441 4
6,2898 13	3,9273 9	3,0603 58	2,6503 5	2,3283 13
6,1550 62	3,8733 24	3,0208 27	2,6210 9	2,3226 12
5,7946 5	3,7587 6	2,9374 6	2,5622 5	2,2993 7
5,5772 15	3,6806 38	2,9020 19	2,5439 5	
5,0790 3	3,5325 42	2,8901 22	2,4403 10	
4,9662 3	3,4076 32	2,8260 23	2,4346 10	

Tabelle 19 $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
11,010 100	4,3959 2	3,4997 30	3,1168 30	2,5108 16
8,3065 6	4,2806 2	3,4347 6	3,0409 6	2,4616 6
6,9919 32	4,1868 14	3,3746 14	2,9544 50	2,3933 6
5,7796 4	4,1028 10	3,3155 44	2,9270 36	2,3336 2
5,4644 6	3,9811 4	3,3046 46	2,7840 20	2,2675 4
4,9939 2	3,7571 52	3,2998 42	2,6780 8	2,2273 2
4,7550 2	3,6435 18	3,2364 30	2,6664 6	2,1849 2
4,5291 6	3,5743 24	3,1732 92	2,6099 16	2,1521 28

Tabelle 20 $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
12,011 100	3,9154 9	3,1977 23	2,8983 4	2,5088 3
6,5829 8	3,7200 18	3,1787 23	2,8847 4	2,4207 3
6,2632 70	3,6332 14	3,1296 44	2,8199 4	2,3952 9
5,9894 6	3,5284 6	3,0389 21	2,7974 9	2,3654 6
5,3788 15	3,4609 6	2,9961 23	2,7393 8	2,3266 3
4,8795 3	3,4050 11	2,9621 9	2,6889 11	2,2741 4
4,0749 11	3,3301 64	2,9525 9	2,6450 3	2,2545 6
3,9882 18	3,2503 8	2,9289 8	2,5601 4	

Tabelle 21 $(\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3)[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
12,467 100	6,8150 6	5,4378 50	4,8902 12	4,2442 53
7,9139 6	6,4260 4	5,3053 9	4,6130 14	3,9445 6
7,5892 28	6,0299 9	4,9388 15	4,4482 9	3,8817 23

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
3,8667 26	3,4782 45	3,1317 8	2,7039 8	2,4295 2
3,8567 26	3,3696 20	3,0998 15	2,6128 4	2,4063 2
3,7261 15	3,3609 20	2,9487 68	2,5615 24	2,3117 2
3,6115 25	3,3423 20	2,8901 4	2,5565 25	2,2566 15
3,5885 20	3,2067 8	2,7540 4	2,4980 2	

Tabelle 22 (H₃N-(CH₂)₈-NH₃)[Pb(JO₃)₆]·6H₂O

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
15,359 100	4,2163 35	3,4452 50	2,8079 10	2,3878 2
7,6678 80	4,0565 7	3,3510 25	2,7344 12	2,3565 2
6,6718 16	3,9584 9	3,3289 45	2,6788 1	2,3272 6
6,2853 53	3,8561 77	3,1578 44	2,6033 10	2,2874 6
5,9693 3	3,6716 3	3,0904 70	2,5779 20	2,2518 4
5,1404 16	3,6332 2	3,0109 26	2,4682 2	2,2090 18
4,9009 33	3,5729 13	2,8974 2	2,4156 4	

Tabelle 23 (H₂NCH₂CH₂NH₂CH₂CH₂)[Pb(JO₃)₆]·H₂O

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
10,928 76	4,6977 12	3,5188 53	3,1350 50	2,5572 2
7,2015 8	4,5063 5	3,4876 68	3,0987 70	2,5170 5
5,9754 70	4,3744 3	3,4038 23	2,9317 15	2,4827 5
6,8255 9	4,3176 2	3,3337 29	2,8729 46	2,4144 18
5,9296 12	4,2704 2	3,2927 100	2,7976 15	2,3301 4
5,6264 4	4,1329 18	3,2410 22	2,7483 15	2,2763 9
5,3498 30	3,9376 41	3,2022 18	2,6733 8	2,2604 14
4,9036 2	3,5242 53	3,1932 16	2,5880 2	

Tabelle 24 ((H₂N:)₂CNHC(=NH₂)₂)[Pb(JO₃)₆]·3H₂O

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
13,133 34	4,9036 2	3,2215 12	2,6526 3	2,3260 5
11,556 100	4,6707 5	3,1458 21	2,5786 2	2,3077 20
6,7274 8	4,1367 15	3,0872 26	2,5425 3	2,2780 5
6,1635 35	3,8551 63	2,9336 17	2,4840 9	
5,7684 24	3,7650 18	2,8874 60	2,4100 3	
5,5322 15	3,5380 59	2,7756 15	2,3848 5	
5,0618 1	3,3559 36	2,7475 8	2,3517 5	

Tabelle 25 $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
13,056 100	4,5941 4	3,7431 7	3,0758 58	2,5163 3
6,6919 10	4,4838 5	3,6318 62	2,8865 15	2,4545 3
6,4029 7	4,4438 15	3,4583 21	2,8488 7	2,4207 7
6,1892 14	4,4002 5	3,3634 34	2,8139 11	2,2758 4
5,5253 4	4,3156 2	3,3046 57	2,7832 23	2,2518 5
5,1731 3	4,2482 2	3,2272 28	2,6960 3	
5,0647 4	3,9445 9	3,2124 30	2,5829 12	
4,8609 2	3,9069 15	3,1404 15	2,5411 6	

Tabelle 26 $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
13,351 100	4,3702 11	3,2445 28	2,7756 6	2,4238 14
6,7580 21	3,8452 7	3,1721 8	2,7377 10	2,3642 1
6,4681 19	3,7154 16	3,1458 15	2,7336 9	2,3060 4
6,0422 5	3,6391 66	3,0789 8	2,6618 3	2,2539 5
5,6335 5	3,5256 37	2,9853 65	2,6262 5	
5,2185 3	3,4192 37	2,9374 43	2,6062 4	
5,1315 4	3,3847 23	2,8409 7	2,5335 4	
4,6561 6	3,2808 12	2,8130 12	2,4987 3	

Tabelle 27 $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
15,423 100	(4,4197) 8	3,5106 52	3,1125 37	2,7434 4
6,7994 26	4,3873 8	3,4862 51	3,0328 21	2,6976 4
6,6025 24	(3,9205) 5	3,4662 51	(2,9824) 10	2,6741 6
6,5587 24	(3,8634) 5	3,4038 87	(2,8892) 5	2,6488 3
(6,0918) 5	3,7323 5	3,3022 50	2,8515 5	2,6242 4
5,7871 5	3,6391 16	(3,2915) 50	2,8339 6	2,6008 6
(5,3562) 3	3,5914 34	3,2364 87	2,8053 11	2,5801 2
5,2522 8	3,5519 50	3,2169 71	(2,7824) 8	2,5483 4
4,8504 5	3,5270 52	(3,1754) 32	(2,7723) 7	2,5146 4

() = Werte unsicher

Tabelle 28 $(\text{HC}(\text{:NH}_2)_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1,73\text{HJO}_3$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
13,724 100	4,5521 75	3,4903 52	2,9727 19	2,4734 5
7,2074 19	4,4262 15	3,4478 67	2,9002 19	2,3945 2
6,8307 38	4,2867 7	3,4127 35	2,8079 3	2,3708 4
6,7172 19	4,1810 15	3,3421 12	2,7263 55	2,3168 7
6,3300 3	4,0931 8	3,3179 15	2,6921 28	2,2908 15
5,7093 32	3,8584 11	3,2938 15	2,5952 22	2,2841 15
5,4147 46	3,8257 30	3,1865 45	2,5551 8	2,2725 12
4,9717 5	3,7078 24	3,0654 38	2,4960 7	2,2421 3
4,6903 9	3,5942 7	3,0491 50	2,4873 8	

Tabelle 29 $(\text{H}_3\text{CC}(\text{:NH}_2)_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1,62\text{HJO}_3$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
14,584 100	5,4846 16	3,5617 11	3,0349 11	2,4860 5
8,9884 3	5,2522 3	3,4836 68	2,9843 16	2,4682 4
8,6382 2	4,7475 20	3,3634 11	2,9506 14	2,4156 11
7,7481 3	4,6154 7	3,3131 13	2,8965 9	2,4100 8
7,3323 13	4,4615 3	3,2549 61	2,8444 16	2,3482 10
7,1899 19	4,2867 13	3,2079 25	2,8104 2	2,3037 9
6,9974 14	4,0823 21	3,1699 29	2,7491 21	2,2220 9
6,7427 7	3,8733 12	3,1136 7	2,7191 7	2,2116 10
5,8865 50	3,6479 50	3,0654 21	2,6091 10	2,2064 8

Tabelle 30 $(\text{C}(\text{:NH}_2)_3)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1,62\text{HJO}_3$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
14,584 100	5,0023 2	3,6217 40	3,1093 35	2,5844 6
7,5058 30	4,7075 40	3,4984 58	3,0593 25	2,4577 6
7,0980 27	4,5086 12	3,3797 17	2,9766 18	2,3982 3
6,7994 15	4,2422 13	3,3167 20	2,9168 25	2,3243 10
5,9296 30	4,0401 30	3,2584 35	2,7993 20	2,2947 10
5,4644 17	3,8338 25	3,2067 75	2,7263 30	2,2121 8
5,2927 12	3,6937 10	3,1666 65	2,6610 4	2,2023 10

Tabelle 31 $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2)_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1,72\text{HJO}_3$

d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀	d 10^{-8} cm I/I ₀
13,724 100	6,8465 22	6,3754 4	5,4544 36	4,9579 3
7,2132 32	6,7683 40	5,6442 38	5,1374 9	4,9116 4

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
4,5660 24	3,7323 30	3,1876 8	2,8217 6	2,4564 7
4,5154 80	3,6043 11	3,1677 36	2,7549 14	2,3976 9
4,3659 28	3,4916 20	3,1232 40	2,7255 12	2,3417 2
4,3260 16	3,4346 75	3,0789 75	2,7095 58	2,3128 6
4,2183 40	3,3860 35	3,0138 12	2,6322 27	2,2725 8
4,0718 5	3,3399 5	2,9795 42	2,5916 27	2,2459 18
3,8436 62	3,2855 12	2,9103 27	2,5266 16	
3,8095 31	3,2654 15	2,8391 12	2,4987 19	

Tabelle 32 [Pb(JO₃)₄ dipy]

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
12,979 100	5,0877 8	3,6776 10	2,9270 6	2,5328 4
7,7414 8	4,5199 3	3,3847 20	2,7223 6	2,4584 2
7,5892 21	4,3553 8	3,3547 65	2,7119 8	2,4429 3
7,4180 10	4,3280 10	3,2796 17	2,7015 8	2,3982 1
7,0195 8	4,2847 24	3,2283 15	2,6772 6	2,2813 8
6,4540 4	3,9794 29	3,1447 4	2,6618 5	2,2556 8
6,4260 3	3,8031 29	3,0872 19	2,6091 3	
5,7424 4	3,7323 24	2,9990 11	2,5586 4	

Tabelle 33 [Pb(JO₃)₄ phen] · H₂O

d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀	d 10 ⁻⁸ cm I/I ₀
14,608 100	5,5529 4	3,9480 22	3,3179 20	2,6850 3
8,8450 13	5,2553 2	3,8322 19	3,2341 29	2,6254 3
8,4651 80	5,0647 9	3,7185 34	3,2079 34	2,5544 4
7,4868 8	4,8399 21	3,6494 11	3,1051 20	2,4708 9
7,1436 1	4,7932 19	3,6230 11	3,0268 38	2,4397 6
6,3098 6	4,5336 4	3,5024 14	2,9785 11	2,4069 10
6,6074 8	4,3364 12	3,4192 60	2,9440 26	2,3272 13
6,5012 14	4,1829 10	3,3809 41	2,8901 6	2,2869 14
5,9773 2	4,0006 17	3,3497 46	2,7798 14	2,2670 10

11. Literaturverzeichnis

- (1) A.Berg
C.R.hebd.Séances Acad.Sci., Paris 128, 673 (1899)
- (2) P.Ray, S.N.Ray
J.Ind.Chem.Soc. 3, 110 (1926)
- (3) P.R.Ray, H.Saha
Z.anorg.u.allgem.Chem. 208, 100 (1932)
- (4) P.R.Ray, H.Saha
Z.anorg.u.allgem.Chem. 217, 376 (1934)
- (5) M.I.Konarev, A.S.Solovkin
J.Gen.Chem. 24, 1279 (1954) (T.p. 1263)
- (6) M.I.Konarev, A.Solovkin
J.Gen.Chem. 24, 1901 (1954) (T.p. 1836)
- (7) R.Frydrych
Chem.Ber. 100, 1340 (1967)
- (8) R.Frydrych
Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin, 1969
- (9) J.Schulz
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1974
- (10) S.Zloczysti, H.Hartl, R.Frydrych
Acta Cryst. B 32, 753 (1976)
- (10a) S.Zloczysti
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1974
- (11) M.Volmer, A.Weber
Z.Physik.Chem. 119, 277 (1926)
- (12) F.Haber
Ber. 55, 1717 (1922)
- (13) Houben-Weyl
Methoden der org. Chemie, Bd. I/2, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1959
- (14) E.V.Dehmlow
Angew.Chem. 86, 188 (1974)
- (15) G.H.Morrison, H.Freiser
Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New York 1957
- (16) Y.Markus
Chem.Rev. 63, 139 (1963)
- (17) A.Brändström, K.Gustavii
Acta Chem.Scand. 23, 1215 (1969)
- (18) K.Gustavii, A.Brändström, S.Allansson
Acta Chem.Scand. 25, 77 (1971)
- (19) K.H.Lieser
Angew.Chem. 81, 206 (1969)

- (20) K.Meyer
Physikalisch-chemische Kristallographie, VEB Deutscher Verlag
für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977
- (21) J.Stauff
Kolloidchemie, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg 1960
- (22) G.Matz
Kristallisation, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1969
- (23) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 14. Tl.D 1,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1971
- (24) R.E.Kirk, D.F.Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.7,
The Interscience Encyclopedia Inc., New York 1979
- (25) D.D.Perrin
Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution,
Suppl., London Butterworths 1972
- (26) H.-H.Perkampus, H.Köhler
Z.Elektrochem. 64, 365 (1960)
- (27) F.Hein
Chemie der Komplexverbindungen, S.Hirzel Verlag, Leipzig 1971
- (28) R.Criegee
Angew.Chem. 53, 321 (1940)
- (29) R.Criegee
Angew.Chem. 70, 173 (1958)
- (30) R.L.Augustine
Oxidation, Marcel Dekker Inc., New York 1969
- (31) P.H.Gore, J.N.Phillips
Nature 163, 690 (1949)
- (32) H.R.Christen
Grundlagen der allgem.u.anorg.Chemie, Verlag Sauerländer,
Aarau 1971
- (33) K.-H.Nolte
Examensarbeit, Freie Universität Berlin, 1976
- (34) H.Siebert
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorg.Chemie,
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1966
- (35) D.H.Williams, I.Fleming
Spektroskopische Methoden in der org.Chemie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968
- (36) G.E.Walrafen
J.Chem.Phys. 36, 1035 (1962)
- (37) M.E.Baldwin
Spectrochim.Acta 18, 1455 (1962)
- (38) J.T.R.Dunsmuir, A.P.Lane
Spectrochim.Acta 28 A, 45 (1972)

- (39) Hanbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co.,
Cleveland/Ohio 1970-1971
- (40) Ullmanns Encyklopädie der techn.Chemie, Bd.2/1,
Urban & Schwarzenberg, München Berlin 1961
- (41) J.Derkosch, Absorptionsanalyse,
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a/M 1967
- (42) J.Brandmüller, H.Moser
Einführung in die Ramanspektroskopie, Dr.Dietrich Steinkopff
Verlag, Darmstadt 1962
- (43) A.S.Hume, W.C.Holland, F.Fry
Spectrochim.Acta 24 A, 786 (1968)
- (44) W.E.Dasent, T.C.Waddington
J.Chem.Soc., 2429 (1960)
- (45) G.Geiseler, H.Seidel
Die Wasserstoffbrückenbindung, Akademie-Verlag, Berlin 1977
- (46) J.R.Kludt, G.Y.W.Kwong, R.L.McDonald
J.Phys.Chem. 76, 339 (1972)
- (47) D.A.Long, Raman Spectroscopy,
McGraw-Hill International Book Company, New York 1977
- (48) P.Schuster
Theoret.chim.Acta 19, 212 (1970)
- (49) P.Schuster
Z.Chem. 13, 41 (1973)
- (50) H.Tsubomura
Bull.Chem.Soc.Japan 27, 445 (1954)
- (51) B.Chenon, C.Sandorfy
Can.J.Chem. 36, 1181 (1958)
- (52) R.S.Mulliken
J.Chim.Phys. 61, 20 (1964)
- (53) R.S.Mulliken, W.B.Person
Molecular Complexes, Wiley-Interscience, New York 1969
- (54) C.N.R.Rao, J.R.Ferrera; Spectroscopy in Inorganic Chemistry,
Vol. I, Academic Press, New York - London 1970
- (55) G.Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe,
Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg 1961
- (56) S.Nagakura
J.Chim.Phys. 61, 217 (1964)
- (57) A.Yokozeki, K.Kuchitsu
Bull.Chem.Soc.Japan 44, 2926 (1971)
- (58) L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962
- (59) G.Jander, K.-F.Jahr, H.Knoll; Maßanalyse, Sammlung Götschen,
Bd. 221/221a, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1963

- (60) Firma E.Merck, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Darmstadt, 3.Auflage
- (61) F.Ehrenberger, S.Gorbach; Methoden der org.Elementar- und Spurenanalyse, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1973
- (62) W.Fresenius, G.Jander; Handbuch der analyt.Chemie, Tl.III, Bd.Va , Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg 1951
- (63) L.F.Fieser, M.Fieser; Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1965
- (64) R.Lorenz
Ztschr.anorg.allgem.Chem. 94, 240 (1916)
- (65) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd.II, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1970
- (66) Firma EGA-Chemie, Katalog/Handbuch, Steinheim/Albuch 1977
- (67) J.J.Saslowsky
Ztschr.physik.Chem. 109, 111 (1924)
- (68) J.J.Saslowsky
Ztschr.physik.Chem. 113, 111 (1925)
- (69) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd.II, Tl.2a, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg 1960
- (70) M.Magat
Ph.Ch. B 16, 1 (1932)
- (71) G.Briegleb
Angew.Chem. 62, 262 (1950)
- (72) H.A.Stuart, Molekülstruktur, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1967
- (73) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Neue Serie, Bd.III, Tl.5a, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1971
- (74) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Neue Serie, Bd.III, Tl.7c1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1978

Lebenslauf

Am 6. August 1944 wurde ich, Jürgen Schulz-Reinke, als Sohn des Ingenieurs Heinz Schulz und seiner Ehefrau Gerda, geb. Hintze, in Pirmasens geboren.

Meine Grundschulzeit begann im Herbst 1950 an der 9. Grundschule in Berlin-Mariendorf und wurde im Frühjahr 1956 dort beendet. Danach wechselte ich auf die Carl-Zeiss-Schule (Realschule) in Berlin-Lichtenrade. Im Sommer 1958 trat ich zur Ulrich-von-Hutten-Schule (mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium) in Berlin-Lichtenrade über, wo ich im Frühjahr 1963 mein Abitur bestand. Im folgenden Sommersemester begann ich mit dem Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin. Die wichtigsten Studienabschnitte seien im folgenden genannt: Vordiplom im Wintersemester 1969/70, Diplomprüfung im Wintersemester 1973/74. Diplomarbeit im Sommer 1974.

Seit November 1974 arbeite ich an der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Frydrych, der auch mein Diplomvater war. Zwischen November 1974 und Mai 1982 war ich als Wissenschaftlicher Assistent an der Pädagogischen Hochschule Berlin (jetzt Technische Universität Berlin) beschäftigt und wurde in verschiedenen Lehrveranstaltungen des Instituts für Lehrerbildung in der Chemie eingesetzt. Seit Mai 1982 befinde ich mich im Vorbereitungsdienst für das Amt des Studienrates mit der Fächerkombination Chemie und Physik.

